ACTA PHYSICA POLONICA

Dawniej

„SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO"

Continuation des

„COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE"

TOM I — ZESZYT 4

VOLUME I — № 4

WARSZAWA 1932

WYDANE Z ZASIŁKU FUNDUSZU KULTURY NARODOWEJ

Adres Zarządu Głównego Towarzystwa

Adresse du Conseil de la Société

Warszawa, Zakład Fizyczny I Politechniki, ul. Koszykowa 75

Varsovie, Institut de Physique I de l'École Polytechnique, 75, rue Koszykowa.

Adres Redakcji „Acta Physica Polonica“

Adresse de la Rédaction des „Acta Physica Polonica“

Warszawa, Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu, ul. Hoża 69

Varsovie, Institut de Physique Expérimentale de l'Université, 69 rue Hoża.

Cz. Reczyński und B. Skorobohatyj.

Über das Durchdringen des aktiven Wasserstoffs durch eine Quecksilbersäule. [1]

O przenikaniu aktywnego wodoru przez słupek rtęci. [2]

Streszczenie.

Wprowadzony pod ciśnieniem kilku mm *Hg* do lampy rtęciowej wodór nabywał, po krótkiem jej paleniu (1 min.), własności przenikania przez słupek rtęci kilku cm długości; stwierdzono to, mierząc ciśnienie w lampie — malało ono od kilku mm *Hg* prawie do zera, oraz ciśnienie w naczyniu oddzielonem słupkiem rtęci od lampy, które wzrastało od dziesięciotysięcznych mm *Hg* do 1 mm *Hg*.

Prędkość przenikania jest tem większa, im temperatura rtęci jest niższa.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 8 listopada 1932.

Es wurde beobachtet [3], dass die Anwesenheit einer gewissen Menge von Stickstoff in dem Lichtbogenraum einer brennenden Quecksilberlampe eine Erhöhung der Elektrodenspannung verursacht. Sind dabei die Wände der Lampe nicht allzu heiss, so bildet sich an ihnen ein dunkler Niederschlag. Bereits nach kurzem Brennen des Bogens kann aber eine

[1]) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

[2]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

[3]) Cz. Reczyński, Sur la réaction chimique dans un arc électrique. C. R. de la Soc. Pol. de Physique, fasc. *III*, 18, 1925.

Abnahme sowohl des Patrialdruckes (bis 0,002 mm *Hg*) wie auch der Elektrodenspannung bis auf ihren ursprünglichen Wert festgestellt werden. Die chemische Analyse des an den Glaswänden haftenden Niederschlags ergab, dass als Folge der Bogenentladung in der Stickstoffatmosphäre eine Bildung des Quecksilbernitrids stattfindet.

Die Resultate der Bogenentladung in Anwesenheit von Wasserstoff sind dagegen nach M. Dziedzicki[1]) etwas verschieden. Der Niederschlag wird nicht gebildet und die Verzehrung des Gases im Bogenraume ist nicht vollständig. Nach dem Unterbrechen des Brennens wird der verzehrte Wasserstoff wieder teilweise frei, was eine Steigerung des Druckes verursacht. Die spektrale Analyse zeigt ausser der Anwesenheit von atomarem und molekularem Wasserstoff, noch die des Quecksilberhydrids. Längere Zeit nach dem Abstellen der Entladung lassen sich unter der Quecksilberoberfläche zwischen der Glaswand und der Quecksilbersäule kleine Gasbläschen beobachten, die sich beim Anklopfen nach oben verschieben. Aus dieser Erscheinung wurde der Schluss gezogen, dass bei der Lichtbogenentladung in Wasserstoffatmosphäre eine Bildung des im Quecksilber löslichen Quecksilberhydrids zutage tritt, das aber wieder leicht zersetzlich ist.

Es muss noch angegeben werden, dass die während der Bogenentladung von M. Dziedzicki angewandten Druckhöhen sehr gering waren. Der Quecksilberdampfdruck variierte hierbei von 0,01—0,1 mm *Hg*.

Geht man dagegen zu höheren Dampfdrucken über (etwa 50 mm *Hg*), so zeigt sich ein Verhalten, das nach den Versuchen von B. Skorobohatyj[2]) sich zu den bis jetzt beobachteten Erscheinungen als entgegengesetzt erwiesen hat. Die Verzehrung des Stickstoffs wird nur teilweise, dagegen die des Wasserstoffs vollständig.

Um dieses Ergebnis aufzuklären, wurde untersucht, wo sich der in der heissen Lampe verzehrte Wasserstoff sammelt. Durch Anschmelzen einer mit einem Vakuummeter verbundenen Quarzglasshülle über der Quarzglaslampe, liess sich mit Sicherheit feststellen, dass der Wasserstoff durch die Quarzglaswände der Lampe nicht entwich. Das Erhitzen der Lampenwände von aussen erwies, dass auch im Glase selbst keine Ansammlung des verzehrten Wasserstoffs stattfand. Dass auch im Quecksilber Wasserstoff nicht vorhanden war, konnte man durch Destillation des Quecksilbers nachweisen.

---

[1]) M. Dziedzicki, Sur la formation et le spectre de l'hydrure de mercure. C. R. de la Soc. Pol. de Physique, *IV*, 27, 1929.

[2]) B. Skorobohatyj. Über die Sorption der Gase im Quecksilberlichtbogen bei höherem Dampfdruck. Acta Phys. Pol. *I*, 419, 1932.

Zur weiteren Aufklärung der oben erwähnten merkwürdigen Erscheinungsdifferenzen wird hier am Platz sein, einen Vergleich zwischen den in beiden Fällen benutzten Konstruktionstypen der Lampen durchzuführen. Wir wollen es an Hand der beiliegenden Fig. 1 versuchen.

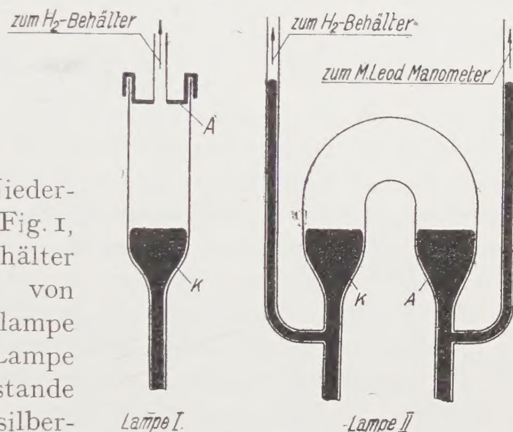


Fig. 1.

Die mit Wasser gekühlte Niederdrucklampe von Dziedzicki (Fig. 1, Lampe I) war mit einem H_2-Behälter unmittelbar verbunden; die von aussen geheizte Hochdrucklampe von Skorobohatyj (Fig. 1, Lampe II) war dagegen im Arbeitszustande von beiden Seiten mit Quecksilbersäulen abgesperrt.

Das in der Quecksilberkathode der ersten Lampe aufgelöste Quecksilberhydrid konnte den im Zersetzungsprozess befreiten Wasserstoff nur in den Lichtbogenraum zurück abgeben, während in der Lampe II der befreite Wasserstoff noch durch die beiden Quecksilbersäulen durchdringen konnte. Die Druckmessungen bei brennender Lampe mittels eines Mac Leod Manometers (Fig. 1, rechts) durchgeführt, ergaben, dass dn Durchdringen des Wasserstoffs eiurch die etwa 100 mm lange Quecksilbersäule zustande kommt, wobei die durchgedrungene Gasmenge sich in dem Manometer tatsächlich sammelt.

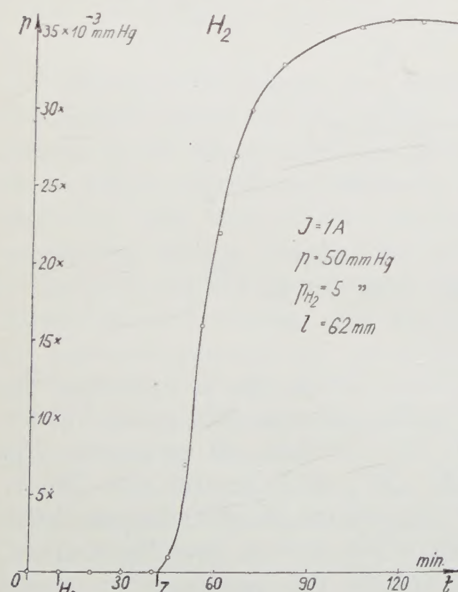


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen, wobei die am Manometer beobachteten Drucke als Ordinaten und die Zeitdauer der Bogen entladung als Abszissen aufgetragen wurden. Vor dem Beginn des Versuches wurde die Lampe bis zum Klebevakuum ausgepumpt, sodann wurde der Wasserstoff unter einem Druck von $p_{H_2} = 5$ mm Hg aus dem Vorratsgefäss hineingelassen. Die Drucke wurden mit dem Mac

Leod Manometer jedesmal kontrolliert. Der Augenblick des Gaseinlassens ist an der Kurve in Fig. 2 mit H_2 angedeutet worden. Mit Z wurde der Augenblick angedeutet, wo die Lampe gezündet wurde. Nach dem Inbetriebsetzen der Lampe liess sich an der Manometerseite eine Drucksteigerung beobachten, obwohl der Lichtbogenraum von dem Manometerraum durch die Quecksilbersäule abgesperrt war. In den ersten 10 Minuten stieg der Druck vom Klebevakuum bis 0,01 mm Hg an. Während den nächsten 6 Minuten war eine weitere Druckzunahme bis 0,02 mm Hg bemerkbar. In der darauf folgenden Zeit wird die Geschwindigkeit des Durchdringens allmählich immer kleiner, bis schliesslich nach einer Stunde der Druck seinen Endwert von etwa 0,035 mm Hg erreichte.

Der Versuch kann wiederholt werden, indem nach dem Abstellen des Brennens ein neuer Gasvorrat in den Lichtbogenraum hineingelassen und die Lampe von neuem gezündet wird. Diesem Vorgang entspricht die Kurve, die in Fig. 3 gezeigt ist. Dem ersten Einlassen (H_2) und Zünden

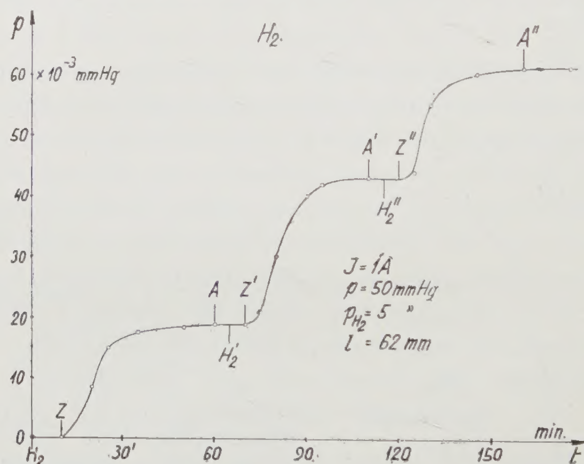


Fig. 3

(Z) entspricht der am Manometer abgelesene Druck von ca. 0,019 mm Hg. Nach dem Abstellen (A), nochmaligem Gaseinlassen (H'_2) und Zünden (Z') erhöht sich der abgelesene Wert des Druckes auf 0,043 mm Hg. Der nochmals wiederholte Vorgang (A'', H''_2, Z'') bewirkt eine Drucksteigerung auf ca. 0,061 mm Hg. Durch weitere Wiederholungen kann man den Manometerdruck auf den Wert von etwa 1 mm Hg steigern. Die Menge des durch die Quecksilbersäule durchgedrungenen Gases ist von derselben Grössenordnung wie die des in der Quecksilberlampe verzehrten Wasserstoffs.

Die Lampe braucht nicht die ganze Zeit während des Durchdringens des Wasserstoffs zu brennen. Es genügt, wenn sie nur etwa eine Minute

gebrannt hat. Schon während dieser Zeit erlangt der Wasserstoff die Fähigkeit, die Quecksilbersäule durchzudringen, und, trotz der abgestellten Bogenentladung, entweicht er ununterbrochen in den Manometerraum. Diese Erscheinung ist in der Fig. 4 dargestellt. Die Bezeichnungen (H_2) (Z) und (A) haben die vorher erklärte Bedeutung.

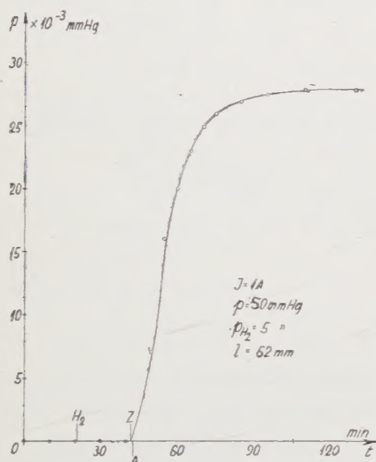


Fig. 4

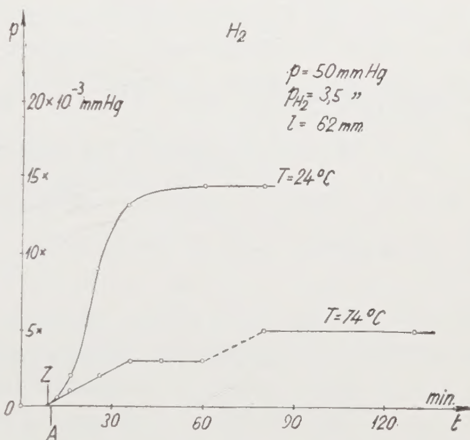


Fig. 5

Die Geschwindigkeit, mit welcher der auf diese Weise „aktivierte" Wasserstoff durch die Quecksilbersäule durchdringt, ist von der Temperatur dieser Säule abhängig. Wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist, fällt die Geschwindigkeit des Durchdringens mit wachsender Temperatur der Säule. Das Zeitinterwall zwischen dem Zünden (Z) und Abstellen (A) betrug eine Minute, folglich im Verlauf einer Stunde steigt der Manometerdruck auf etwa 0,015 mm Hg, wobei die Temperatur der Quecksilbersäule 24^0 C beträgt. Bei wiederholtem Versuch, in dem man jedoch die Säulentemperatur auf 74^0 C erhöht hatte, stieg die Druckerhöhung nur bis zu 0,004 mm Hg.

Es ist nicht leicht, den Mechanismus der hier beschriebenen Erscheinungen zu deuten.

Man könnte annehmen, dass bei der Bogenentladung in der Wasserstoffatmosphäre Quecksilberhydrid gebildet wird, das im flüssigen Quecksilber löslich ist. Dieses Hydrid diffundiert dann durch die Quecksilbersäule, unterliegt aber an den Glaswänden einem Zersetzungsprozess in H_2 und Hg, und zwar dort, wo sich die sichtbaren Gasbläschen aus dem Quecksilber entwickeln. Die Annahme scheint jedoch deshalb wenig wahrscheinlich zu sein, da die Diffussionsgeschwindigkeit zu gross sein müsste.

Eine andere Deutung wäre die, dass der atomare Wasserstoff an den Gefässwänden haftet und das sogenannte „zweidimensionale Gas" bildet. Dieses kriecht zuerst an der Oberfläche des Glases, um dann längs der Berührungsfläche zwischen dem Glas und dem Quecksilber weiterzuwandern. An bestimmten Orten verbindet sich der atomare Wasserstoff zum molekularen wieder. Besonders die Abzweig- und die Lötstellen der Quarzglaslampe erwiesen sich als Orte, wo der molekulare Wasserstoff in Form von sichtbaren Gasbläschen zwischen dem Glas und dem Quecksilber hervortritt, um von hier aus in das Nachbargefäss zu entweichen.

II Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 8. November 1932.

B. Skorobohatyj.

Über die Sorption der Gase im Quecksilberlichtbogen bei höherem Dampfdruck.[1]

O sorpcji gazów w lampie rtęciowej przy większej prężności pary.[2]

S t r e s z c z e n i e.

W lampie rtęciowej, której schemat przedstawia rys. 1, mierzono w pewnych odstępach czasu: natężenie prądu (J), napięcie na elektrodach (U), prężność (p) panującą w lampie czynnej, pochodzącą od mieszaniny pary rtęci i gazu doprowadzonego; prężność gazu (p_{H_2} i p_{N_2}) wprowadzonego do lampy przed jej zapaleniem, prężność gazu w niej pozostałego po jej zgaszeniu i długość łuku l.

Z pomiarów wynika, że dla zależności napięcia na elektrodach od długości łuku można przyjąć wzór linjowy: $U = A + Bl$.

Dla łuku z domieszką azotu B wzrasta, gdy p i p_{N_2} wzrasta, natomiast maleje, gdy J wzrasta.

Przy p = 100 mm Hg sorpcja azotu jest bardzo powolna. Im mniejsze jest p, tem prędszą jest sorpcja.

Dla łuku z domieszką wodoru B wzrasta, gdy p_{H_2} wzrasta i posiada większą wartość dla wodoru przy p_{H_2} = 3 mm Hg niż przy takiem samem p_{N_2} = 3 mm Hg dla azotu.

Przy p = 50 mm Hg sorpcja wodoru jest bardzo prędka i całkowita.

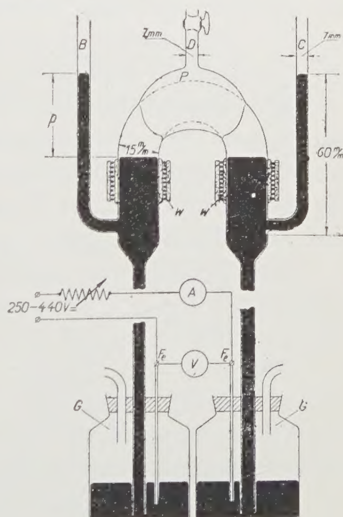


Fig. 1.

[1]) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

[2]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

Prędkość sorpcji wodoru jest mniejsza dla większych l i większych p; natomiast nie zależy od p_{H_2}.

Dla łuku z domieszką tlenu sorpcja jest tak prędka, że odpowiednich pomiarów jak dla azotu i wodoru wykonać nie można.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 8 listopada 1932.

Die Versuchsanordnung, in der eine Quarz- oder Siborglaslampe angewandt wurde, ist in der Fig. 1 dargestellt.

Die Stromzuführung zu den beiden Quecksilberelektroden geschah mittels zweier Eisenstäbe *Fe*, die mit dem zwei Glasgefässe *G* ausfüllenden Quecksilber in Berührung kamen und den gewünschten leitenden Kontakt herstellten. Die Quecksilberelektroden konnten mit Widerstandsöfen *W* geheizt werden.

Mit Hilfe des von der Lampe abzweigenden Röhrchens *B* konnte sie entweder mit der Pumpe oder mit dem Gasvorratsgefäss verbunden werden. Das andere abzweigende Röhrchen *C* bildete eine Verbindung der Lampe mit dem Mac Leod Manometer.

Die oben erwähnten Glassgefässe *G* haben ferner eine Verwendung als Organe der Steuerungsanordnung gefunden. Durch eine Zu- oder Abnahme des darin herrschenden Luftdrucks konnte entweder ein Zünden, ein Konstanthalten der Bogenlänge, oder ein Ausfüllen des Bogenraumes mit dem Gase aus dem Gasbehälter veranlasst werden.

Die Regulierung des Heizstromes in den Widerstandsöfen *W* ermöglichte es, den Überdruck *P* in dem Bogenraum auf einem konstanten Werte aufrecht zu erhalten.

Die über der Lampe angeschmolzene Glashülle *P*, die mit dem Mac Leod Manometer verbunden war, bildete eine Prüfanordnung zur Feststellung, ob die Gase nicht eventuell durch das Quarz, beziehungsweise Siborglas, entweichen.

Die Druckmessungen des eingelassenen oder übriggebliebenen Gases wurden im kalten Zustande, d. h. vor und nach dem Brennen der Lampe, durchgeführt. Dagegen während des Brennens erstreckten sich die Messungen auf den Druck des Quecksilberdampfes und des eingelassenen Gases, also auf den Gesamtdruck des heissen Zustandes p.

Ergebnisse der Messungen. — Es wurde die Elektrodenspannung (U) in Abhängigkeit von der Bogenlänge (l) für verschiedene Stromstärken (J) gemessen. Der während einer Messung konstant bleibende Gesamtdruck des Quecksilberdampfes und des zugesetzten Gases

(p) wurde bei brennender Lampe in heissem Zustande gemessen. Der Anfangsdruck des zugesetzten Gases (p_{H_2}, p_{N_2}) wurde vor dem Zünden der Lampe in kaltem Zustande gemessen.

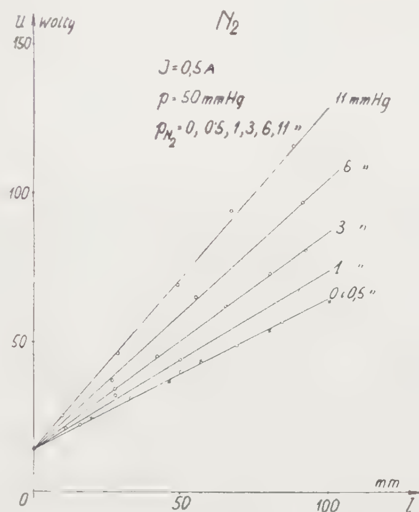


Fig. 2.

Die Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Bogenlänge $U = f(l)$ für sechs verschiedene Anfangsdrucke des Stickstoffs ($p_{N_2} = 0{,}05$, 1, 3, 6 und 11 mm Hg) bei konstant gehaltenen Werten des Gesamtdruckes $p = 50$ mm Hg und der Stromstärke $J = 0{,}5$ A.

Bei diesen Versuchsbedingungen kann die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Bogenlänge in der Form

$$U = A + Bl$$

ausgedrückt werden, wobei mit A die Summe des Kathoden- und Anodenfalls, mit B — der Spannungsgradient an der Lichtsäule bezeichnet wird.

Die Fig. 3 zeigt dieselbe Abhängigkeit für drei verschiedene Ge-

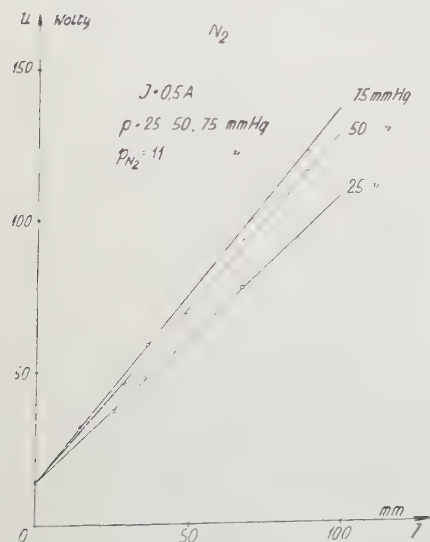


Fig. 3.

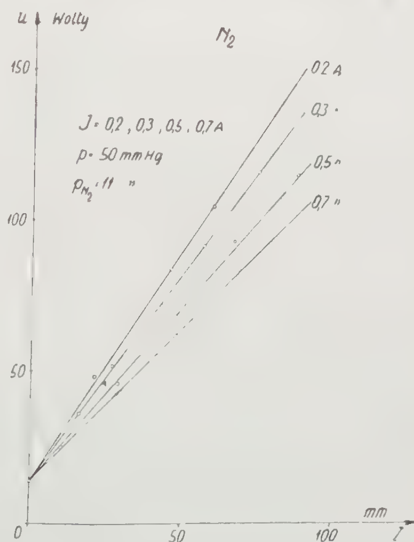


Fig. 4.

samtdrucke ($p = 25$, 50 und 75 mm Hg) und Fig. 4 — für vier verschiedene Stromstärken ($J = 0{,}7$, 0,5, 0,3 und 0,2 A). Der Zahlenwert A

(etwa 14 Volt) ist in den erwähnten Kurvenscharen überall derselbe. Der Zahlenwert B steigt mit wachsendem Gesamt- und Partialdruck p und p_{N_2}, sinkt aber mit wachsender Stromstärke J.

Um eventuelle Sorption des Stickstoffs während der Bogenentladung nachzuweisen, wurde folgendes Verfahren angewandt. Nach der Messung des Stickstoffdruckes ($p_{N_2} = 12$ mm Hg) im kalten Zustande der Lampe, zündete man die Lampe und regulierte die Stromstärke ($J = 0{,}5$ A), die Bogenlänge ($l = 15$ mm) und den Gesamtdruck ($p = 100$ mm Hg) auf konstante Werte. Die Speisung der Lampe unterbrach man erst nach 15 Minuten. Sobald sie wieder ihren kalten Zustand erreicht hatte, wurde die Messung des übriggebliebenen Stickstoffs ausgeführt. Bei allen nachfolgenden Lampenentladungen wurde bei einem immer kleineren Gesamtdruck (z. B. $p = 80$ mm Hg) dasselbe Verfahren angestellt. Die sich dabei ergebenden Werte des Gesamtdrucks der Lampe im heissen Zustand wurden auf die Ordinatenachse, die des Enddrucks des übriggebliebenen Stickstoffs auf die Abzissenachse aufgetragen, woraus die entsprechenden Kurven erhalten wurden.

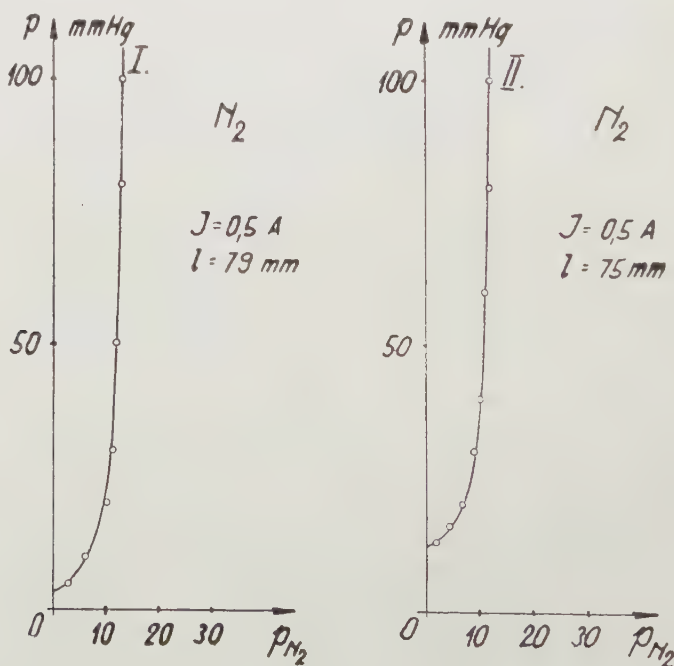


Fig. 5.

Die Fig. 5 enthält zwei derartige Kurven die mit II und I bezeichnet sind. Die Kurve II wurde mit einer Quarzglaslampe, I — mit einer Siborglaslampe bei etwas anderen Versuchsbedingungen erhalten. Die

Sorption, die während 15 Minuten Brennzeit bei dem Gesamtdruck $p = 100$ mm Hg kaum merklich ist, wird bei kleineren Gesamtdrucken grösser, was aus den Kurven ersichtlich ist. Dieses Resultat stimmt mit den Versuchen von Cz. Reczyński[1]) überein, der mit viel geringeren Dampfdrucken gearbeitet hat (0,1 bis 0,01 mm Hg) und sehr schnelle und vollkommene (bis $p_{N_2} = 0{,}002$ mm Hg) Sorption des Stickstoffs erhalten hat.

Bei höheren Dampfdrucken des Quecksilbers ist nämlich die mittlere Temperatur des Bogens höher und das Quecksilbernitrid, das sich beim Brennen bildet, ist bei diesen Temperaturen nicht beständig.

Bei den Messungen an der Lampe mit Wasserstoffatmosphäre ergab sich zuerst, dass die erhaltenen Werte wegen schneller Sorption des Gases nicht reproduzierbar sind. Der Vorgang ist durch die Kurve in Fig. 6

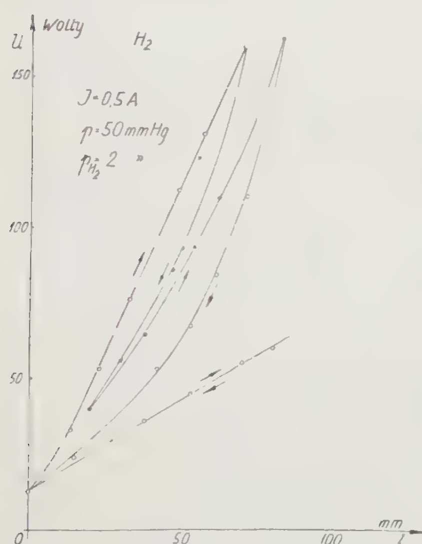


Fig. 6.

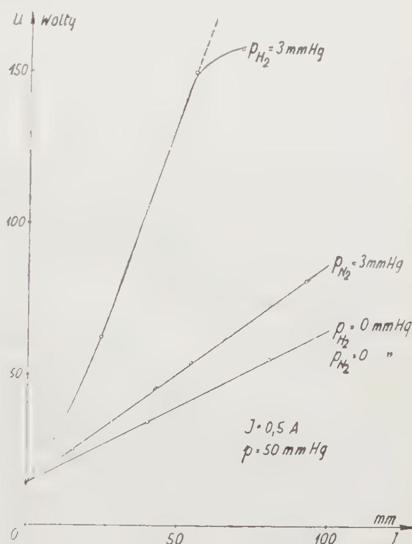


Fig. 7.

(Elektrodenspannung — Ordinaten) bei wachsenden und sinkenden Bogenlängen (Abszissen) dargestellt. Die Pfeile zeigen die Richtung der Änderung der Bogenlänge. Nur der tiefste Zweig der Kurve gibt dieselben Werte der Spannung bei wachsender und sinkender Bogenlänge an. Der Vergleich aber mit der Charakteristik des reinen Quecksilberbogens weist eine vollkommene Sorption des Wasserstoffes auf.

Durch sehr rasch ausgeführte Messungen kann man jedoch für Wasserstoffzusatz Werte feststellen, die mit den Werten für den Stickstoffzusatz vergleichbar sind, was in der Fig. 7 durchgeführt wurde.

1) Cz. Reczyński, C. R. de la Soc. Pol. de Physique, fasc. *III*, 18, 1925.

Die obere Linie entspricht der Wasserstoffatmosphäre bei $p_{H_2} = 3$ mm Hg; die mittlere — der Stickstoffatmosphäre bei demselben Druck $p_{N_2} = 3$ mm Hg; die untere — dem reinen Quecksilberdampf. Man ersieht daraus, dass der Gradient B grösser bei H_2, kleiner bei N_2 und am kleinsten bei reinem Quecksilber ist.

Die Kurven in Fig. 8 sind in ähnlicher Weise erhalten worden. Mit steigendem Partialdruck des Wasserstoffs wächst auch der Gradient B, was auch für die Stickstoffatmosphäre schon beobachtet wurde (vgl. Fig. 2).

Da die Elektrodenspannung schnell mit der Partialdruckänderung variiert, kann man sie als Mass der jederzeit in der Lampe anwesenden Menge des Wasserstoffs benutzen. Ist die ganze Wasserstoffmenge verzehrt worden, so entspricht die Elektrodenspannung der bei reinem Quecksilberdampf auftretenden und von diesem Werte ab bleibt sie schon ganz unverändert. Auf diese Weise

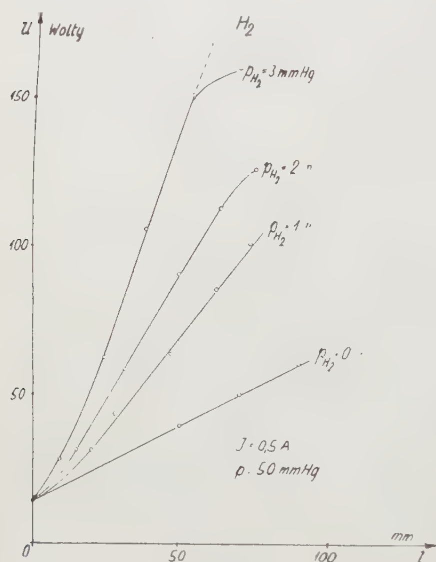


Fig. 8.

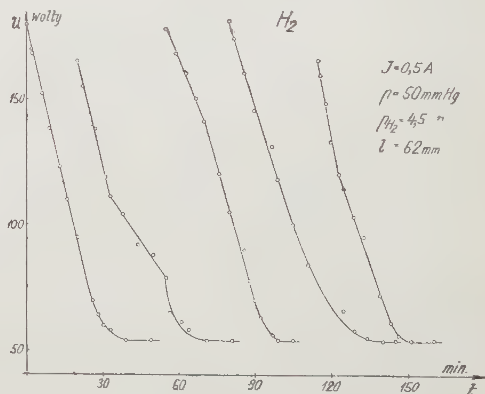


Fig. 9.

konnte man die Geschwindigkeit der Sorption des Wasserstoffs untersuchen. Die bezüglichen Resultate enthält die Fig. 9, worin die Elektrodenspannungen als Ordinaten und die Brennzeit der Lampe als Abszissen aufgezeichnet wurden. Man ersieht daraus eine schnelle Verringerung der Elektrodenspannung, folglich auch der Wasserstoffmenge während des Brennens der Lampe, bis schliesslich die Elektrodenspannung einen Wert erreicht, der dem des reinen Quecksilberdampfes entspricht. Die fünf Kurven der Fig. 9 sind kurz nacheinander aufgenommen worden. Jedesmal wurde eine neue Wasserstoffmenge in die Lampe eingeführt. Die Geschwindigkeit der Sorption blieb

trotz der grösseren Menge des eingeführten Gases dieselbe, und selbst nach 38-maliger Einführung neuer Gasportionen konnten keine merklichen Ermüdungserschienungen beobachtet werden. Die sorbierte Gasmenge betrug dabei 0,5 cm³ Wasserstoff beim Atmosphärendruck.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde noch die Abhängigkeit der Sorption von der Bogenlänge, dem Gesamtdruck und dem Partialdruck des Wasserstoffs untersucht.

Die Geschwindigkeit der Sorption wird bei grösseren Bogenlängen grösser: die Spannung sinkt bei einer Bogenlänge $l = 62$ mm in 15 Minuten von 137 auf 54 Volt, bei $l = 45$ mm in 45 Minuten von 85 auf 45 Volt, und bei $l = 26$ mm während 6 Stunden von 52 auf 31 Volt, wobei $p = 50$ mm Hg, $p_{H_2} = 2$ mm Hg und I $= 0{,}5$ A ist.

Bei grösseren Gesamtdrucken ist die Geschwindigkeit der Sorption etwas kleiner: die Spannung sinkt z. B. bei $p = 0$ mm Hg in 15 Minuten von 137 auf 54 Volt und bei $p = 25$ mm Hg in 9 Minuten von 130 auf 43 Volt, wobei $l = 62$ mm, $p_{H_2} = 2$ mm und $J = 0{,}5$ A ist.

Vom Partialdruck des Wasserstoffs ist dagegen die Geschwindigkeit der Sorption unabhängig, was aus der Fig. 9 ersichtlich ist, in der die Ergebnisse für $p_{H_2} = 2$, 3, 4, und 4,5 mm Hg wiedergegeben sind.

Manche Kurven, die den Verlauf der Elektrodenspannung in Abhängigkeit von der Zeit wiedergeben, zeigen gewisse Abweichungen von dem geradlinigen Verlauf (z. B. die zweite links in Fig. 9, die dritte links in Fig. 10).

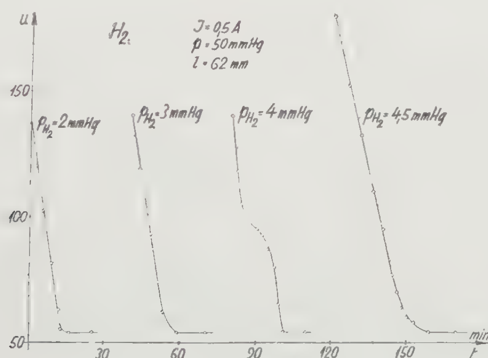


Fig. 10.

Diese Verlangsamung der Sorption kann man folgender Erscheinung zuschreiben. Während des Brennens der Lampe entstehen zwischen der Glaswand und der Quecksilbersäule, nicht weit unter der Oberfläche der Elektroden, kleine Gasbläschen, die sich allmählich vergrössern und von Zeit zu Zeit in die Lampe zurückweichen. Wenn ein grösseres Bläschen in den Licht-

bogenraum zurücksteigt, vergrössert sich der Partialdruck und infolgedessen wird die Elektrodenspannung vorübergehend grösser. Die Fig. 11

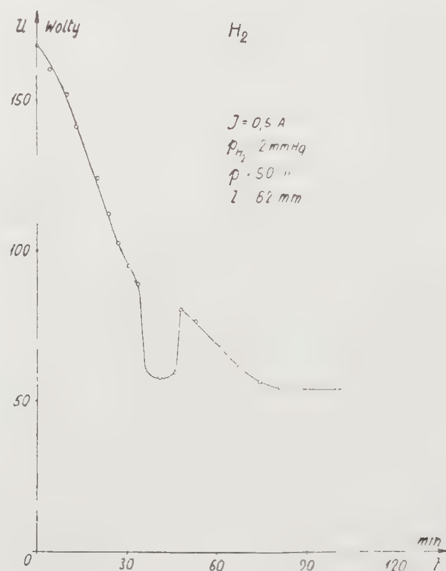


Fig. 11.

zeigt den Verlauf der Spannung im Falle, wo ein enorm grosses Gasbläschen aus dem Quecksilber in den Bogenraum zurückgewichen ist.

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 8. November 1932.

Józef Kawa.

Der Quecksilberlichtbogen bei erstarrter Kathode.[1]

Łuk rtęciowy przy zestalonej katodzie.[2])

Streszczenie.

Przeprowadzono szereg pomiarów nad łukiem rtęciowym z katodą chłodzoną do temp. — 70° *C*. Anoda żelazna — ruchoma. Z doświadczeń wynika, że łuk rtęciowy może w tych warunkach istnieć, przyczem wartości napięć na łuku są niewiele większe od spadków napięć dla łuku niechłodzonego. Wzrost ten należy uważać za wpływ zmniejszonej prężności pary rtęci w lampie na skutek ochłodzenia katody. Charakterystyki, jak to widać z rys. 4, są dość silnie spadające. Przy dużych odległościach występowało jakby załamanie charakterystyki (rys. 5). Przypuszczalnie zostało ono spowodowane wystąpieniem wpobliżu katody naboju objętościowego, który znika przy większych natężeniach prądu.

W lampie o średnicy 60 mm udało się utrzymać łuk chłodzony na całej długości mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu. Na rys. 2 podano odnośne charakterystyki. Z zestawienia tego widać, że przy małych odległościach elektrod napięcie prawie nie zależy od natężenia prądu. Najmniejsza wartość, jaką uzyskano, wynosiła 7,6 V ($l = 5$ mm).

Wygląd plamki na katodzie zestalonej jest nieco odmienny, niż dla katody płynnej; jest ona podobna do płatka śniegu. W temperaturach bliskich zestalenia rtęci staje się plamka punktową, lecz porusza się bardzo wolno. W tych temperaturach katody łuk jest niestały, jak to widać z rys. 1, gdzie podano przebieg napięcia przy przejściu od katody stałej do płynnej. W punkcie *A* usunięto mieszaninę chłodzącą; w *B* katoda poczyna się topić, a w *C* posiada już temp. pokojową.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 8 listopada 1932.

---

1) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

2) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

Im Zusammenhang mit der gegenwärtig geführten Diskussion über den Mechanismus der an der Kathode einer Bogenentladung vorkommenden Erscheinungen ist es von Interesse, den Quecksilberlichtbogen bei stark gekühlter Kathode zu untersuchen. Durch die Temperatur der Quecksilberkathode wird nämlich sowohl — wie es die thermische Bogentheorie will — die Elektronenemission im Kathodenfleck, wie auch die Spannung der die Entladung führenden Gase bedeutend beeinflusst; nach der thermischen Theorie wäre also bei intensiver Kühlung der Kathode eine weitgehende Veränderung in der Bogenentladung zu erwarten. Nach dieser Theorie sollte der Spannungsabfall im Bogen bei entsprechender Kühlung der Kathode die Höhe des Kathodenfalles einer Glimmentladung erreichen bzw. sogar überschreiten.

Im folgenden werden die Versuche mit einer starren Quecksilberkathode (Temperatur ca $-70^0 C$) in kurzer Zusammenfassung angegeben. Es hat sich ergeben, dass der Bogen bei diesen Kathodentemperaturen noch bestehen bleibt, wobei die Elektrodenspannungen nicht viel grösser sind, als die des ungekühlten Bogens; in manchen Fällen sind sogar kleinere Werte beobachtet worden. Besonders überraschend erscheint es aber, dass in diesen Verhältnissen der Bogen bei kleineren Stromstärken noch brennen kann, als das bei einer flüssigen Kathode möglich ist.

In den zu beschreibenden Versuchen wurde der Bogen bei flüssiger Kathode gezündet und die Kathode durch allmähliches Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die Abkühlung verursachte jedesmal ein öfteres Abreissen des Bogens, der dann mit Hilfe des Induktoriums von neuem gezündet werden musste. Gelang es, den Bogen bis zum Erstarren der Kathode zu erhalten — was nicht immer der Fall war — so brannte er von diesem Augenblick an schon verhältnissmässig ruhig weiter.

Der Kathodenfleck, der bei der flüssigen Kathode als ein schnell bewegtes Fünkchen umherirrt, verliert bei den dem Erstarren naheliegenden Temperaturen seine Beweglichkeit. Er bewegt sich dann nur langsam und zerfällt dabei manchmal in zwei Teile. Im Augenblick der gänzlichen Erstarrung der Kathodenoberfläche wird das Aussehen des Kathodenflecks einem Schneeflöckchen ähnlich. Bei Stromstärken 1—2 A und bei grösseren Bogenlängen springt der Fleck manchmal auf den Ring über, der sich in der Nähe der Kathode auf den Lampenwänden vom verdampften und verstäubten Quecksilber bildet; bei grösseren Stromstärken tritt diese Erscheinung nicht auf.

Die oben erwähnte Instabilität der Bogenentladung bei Kathodentemperaturen, die der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers nahe sind, konnte auch beim Schmelzen der erstarrten Quecksilberkathode beobachtet werden. Als Beispiel solcher Instabilitätserscheinung sei ein

Zeit-Spannung-Diagramm angeführt, das bei einer Bogenlänge von 165 mm und 4 A Stromstärke mit Hilfe eines registrierenden Voltmeters aufgenommen wurde (Fig. 1). Auf diesem Diagramm entspricht der

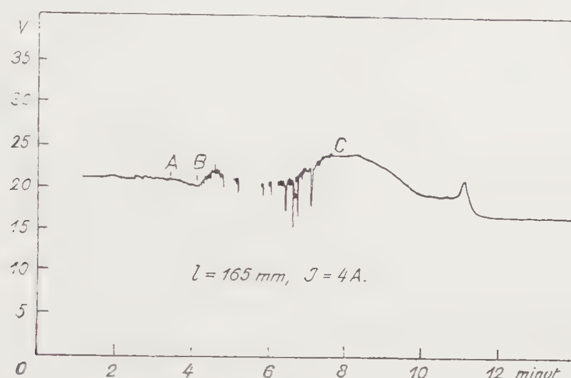


Fig. 1.

Zeitraum bis zum Punkte A der erstarrten Kathode, die in ein Kältebad (festes CO_2 + Aceton) eingetaucht war. In dem mit A bezeichneten Zeitmoment wurde das Kältebad entfernt; die Kathode erwärmt sich nachher infolge der Kathodenwärme bis sie im Punkt B zu schmelzen beginnt. Beim Schmelzen des Quecksilbers verliert der Kathodenfleck sein breitflächiges Aussehen, wird wieder punktförmig, bewegt sich aber nur sehr langsam. Gleichzeitig treten bedeutende Schwankungen der Elektrodenspannung auf, die das Abreissen des Bogens zur Folge haben; der Bogen wird so unstabil, dass er sich trotz fortwährenden Zündens nicht mehr erhalten lässt. (Die durch das Voltmeter gezeichnete Kurve sollte eigentlich bei jedem Erlöschen des Bogens bis Null herabfallen, weil das Voltmeter unter Zuhilfenahme eines Relais an die Elektroden angeschlossen war. Das Erlöschen und Zünden des Bogens erfolgte aber so schnell nacheinander, dass das Messgerät den grossen Spannungsveränderungen zwischen Null- und Vollwert wegen seiner Trägheit nicht gleich nachfolgen konnte). Mit der Zeit wird die Kathode immer wärmer und das Erlöschen des Bogens kommt immer seltener vor; im Punkt C erreicht die Kathode bereits die Zimmertemperatur, wobei der Bogen ruhig weiter brennt. Die Elektrodenspannung, die in diesem Zeitpunkt 24 V beträgt, sinkt demnächst auf einen kleineren Wert, den sie noch eine Zeitlang behält, um dann mit einem charakteristischen Sprung einen noch kleineren, der oben genannten Stromstärke entsprechenden, konstanten Wert anzunehmen.

In Fig. 2 sind einige Charakteristiken zusammengestellt, die für eine auf ihrer ganzen Länge gekühlte Lampe von 60 mm Innendurch-

messer aufgenommen wurden. Die Lampe[1]) besass eine walzenförmige bewegliche Eisenanode von 50 mm Durchmesser und 2 kg Masse. Die Kathode und der Entladungsraum bis zur Anode selbst wurden durch das Eintauchen in ein Kältebad (festes CO_2 + Aceton) gekühlt.

Unter diesen Versuchsbedingungen weist die Charakteristik bei grösseren Bogenlängen einen stark fallenden Verlauf auf. (Die senkrechten Striche bedeuten hierbei Schwankungen der Spannung). Die Elektroden-

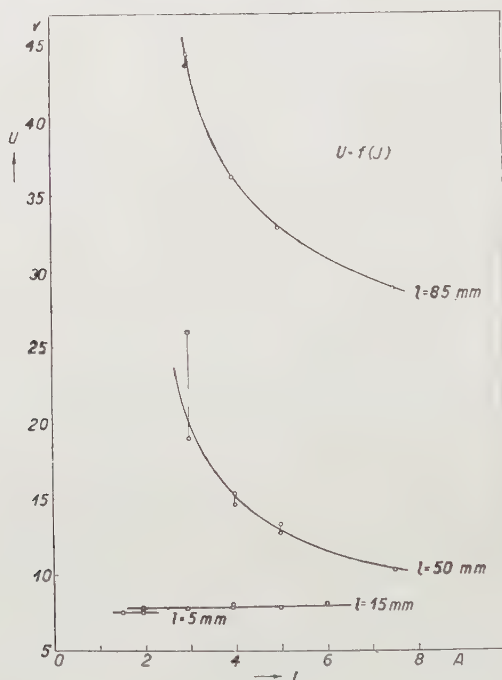


Fig. 2.

spannungen sind hier im Vergleich mit den einer nichtgekühlten Lampe entsprechend grösser, was als Folge der bedeutenden Verminderung der Dampfspannung im Entladungsraum anzusehen ist. Bei kleineren Bogenlängen ist die Spannung von der Stromstärke fast unabhängig. Bei einer Bogenlänge von $l = 5$ mm brannte der Bogen noch bei einer Stromstärke von 1,5 A und einer Spannung, die nur 7,6 V betrug; es ist der kleinste Spannungswert, der am Quecksilberbogen bisher überhaupt erreicht wurde.

Die zu diesen Messungen benutzte oben beschriebene Lampe hat sich wegen einiger konstruktiver Einzelheiten, (insbesondere der Ein-

[1]) J. Kawa, Acta Phys. Pol. *I*, 25, 1932.

schmelzstellen Platin-Glas im unteren Teil der Lampe) für umfangreichere Versuche als ungeeignet erwiesen. Für weitere Messungen ist eine andere Lampe aus Siborglas (Fig. 3) konstruiert worden, bei der die Zuleitung zur Kathode ein von oben eingeführter und mit einem Glasröhrche umhüllter Platindraht (*Pt*) bewerkstelligte. Die aus Elektrolyteisen hergestellte Anode *A* (*Q* bedeutet eine Quarzglashülle) kann im stromlosen Zustand der Lampe samt einer mit ihr elektromagnetisch gekoppelten Spule (*C*) verschoben werden, wobei der Eisenschliff (*S*), der gleichzeitig die Stromzuführung

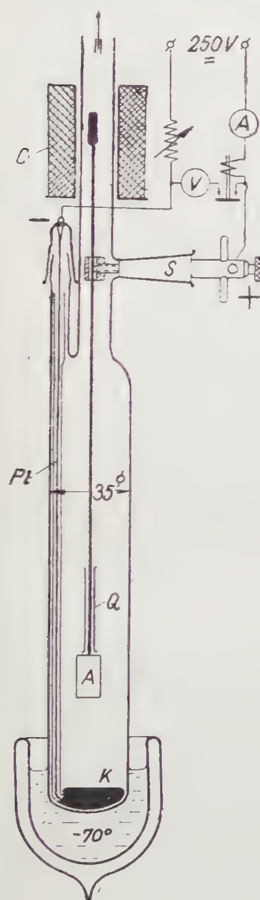


Fig. 3.

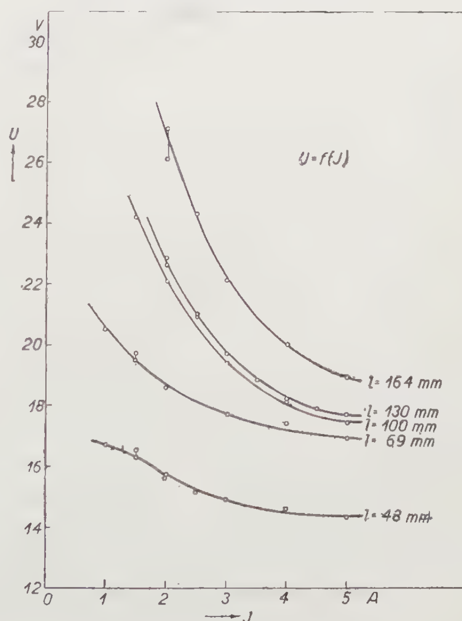


Fig. 4

zur Anode darstellt, das Festklemmen der Anode in der gewünschten Lage ermöglicht. Die Lampe war dauernd mit einer Diffusionspumpe und einem Vakuummeter verbunden. Gekühlt wurde hier nur die Kathode und zwar mit dem oben erwähnten Kältebad.

Fig. 4 zeigt einige Charakteristiken für verschiedene Bogenlängen, die für die eben beschriebene Lampe aufgenommen worden sind. Die Änderung der Stromstärke erfolgte nach je 3—5 Sek. Stromstärke konnte im Gegensatz zu der bei einer ungekühlten Lampe, bei der ihr Mindestwert 3 A betrug, sogar auf 1 *A* herabgesetzt werden.

Die Spannungswerte sind hier im Vergleich mit den bei einer ungekühlten Lampe auftretenden nicht viel grösser; bei der Annahme, dass diese geringen Spannungsunterschiede durch die Verminderung des Dampfdruckes verursacht wurden, dürfte man wohl daraus schliessen, dass die Temperatur der Kathode — wenigstens in dem hier angewandten Temperaturbereich — kaum einen merklichen Einfluss auf die Höhe der Elektrodenspannung ausübt.

Ausser der oben angegebenen, einen gewöhnlichen Verlauf aufweisenden Charakteristiken, wurden öfters noch solche aufgenommen, die hauptsächlich bei grösseren Elektrodenabständen auftreten und einen in Fig. 5 dargestellten Verlauf aufweisen. Die Kurve, die in Fig. 5

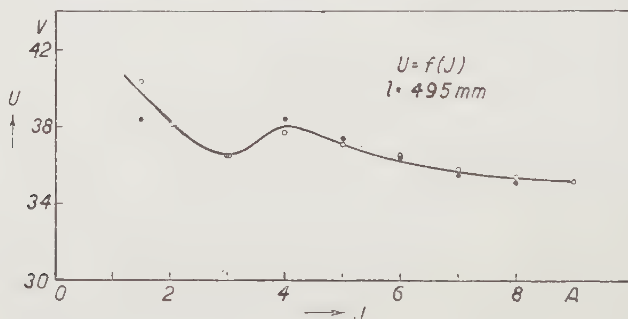


Fig. 5.

gezeigt ist (die mit leeren Kreisen bezeichneten Werte entsprechen der wachsenden, die voll gezeichneten der abnehmenden Stromstärke), wurde für eine mit einer Graphitanode versehene Lampe aufgenommen, wobei die Bogenlänge 495 mm betrug. Die Spannungssteigerung bei wachsender Stromstärke könnte durch Bildung einer negativen Raumladung erklärt werden, die bei sehr tiefen Dampfdrucken in der Kathodennähe hervortritt. Bei einer weiteren Vergrösserung der Stromstärke wird jedoch die negative Raumladung neutralisiert, was der Einwirkung der positiven Ionen zuzuschreiben ist, die bei dem Anwachsen der Dampfdichte entstehen und was wiederum das Abfallen der Charakteristik zur Folge hat.

Für seine wertvollen Ratschläge im Laufe dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. Dr. Cz. Reczyński zu grossem Dank verpflichtet.

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 8. November 1932.

E. Matula.

Der stetige Übergang der Glimm= in Bogenentladung im Quecksilberdampf bei höheren Drucken.[1]

Przejście ciągłe rozładowania jarzącego w łuk w parach rtęci przy wyższych prężnościach.[2])

Streszczenie.

Badano rozładowania elektryczne między elektrodami wolframowemi w parach rtęci o różnych ciśnieniach.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zależności pomiędzy napięciem na elektrodach a natężeniem prądu, odległością elektrod i ciśnieniem otrzymałem następujące wyniki:

1. Przejście z jarzenia w łuk powyżej około 400 mm *Hg* jest ciągłe, poniżej zaś nieciągłe.

2. Gradjent na zorzy maleje ze wzrostem natężenia prądu, rośnie zaś ze wzrostem ciśnienia.

3. Dla jarzenia przy stałem natężeniu prądu zmniejsza się spadek katodowy ze wzrostem ciśnienia; dla łuku mały jest wpływ ciśnienia na wartość sumy spadku katodowego i anodowego.

4. Łuk rtęciowy można palić w lampie dwuelektrodowej prądem zmiennym przy częstotliwości 50 okr/sek.

5. Zanieczyszczenia atmosfery rtęciowej resztkami gazu podwyższają napięcie na elektrodach podczas rozładowań i sprzyjają tworzeniu się innych form rozładowań.

II Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 14 listopada 1932.

---

[1]) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

[2]) Praca referowana na VI. Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

I. Einleitung.

Mit der Untersuchung des Überganges der Glimmentladung in Bogen beschäftigte man sich schon längst, da man dadurch Beiträge zu genauerer Kenntnis der Existenz und des Mechanismus verschiedener Formen und Abarten elektrischer Entladungen zu sammeln hoffte. Bereits im J. 1916 erhielten Mackay und Ferguson sog. „vollständige Charakteristiken", welche die Funktion $U = f(J)$, also die Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Stromstärke darstellen, und zwei Entladungsformen, in diesem Falle die Glimm- und Bogenentladung, einschliessen. Die genannten Forscher wandten bei ihren Versuchen eine Wolframkathode an und führten Entladungen im Wasserstoff bei Drucken von ca 400 mm *Hg* durch. Der Übergang von der Glimmentladung in den Bogen verlief hierbei unstetig. Nach ihren Angaben ist dagegen im Stickstoff und im Argon eine derartige Unstetigkeit nicht vorhanden. Seeliger fand den stetigen Übergang ebenfalls unter Anwendung einer Wolframkathode in Form einer Kugel von 3 mm Durchmesser im Wasserstoff bei 400 mm *Hg*-Druck. Diesen Übergang untersuchten auch Seeliger und J. Schmekel in einer Lampe mit einer Quecksilberkathode im Stickstoff bzw. in einem Edelgas, wobei aber der Übergang stets sprungweise auftrat.

Am eingehendsten untersuchte den Übergang der Glimm- zur Bogenentladung M. Wehrli, indem er Wolframelektroden von verschiedenen Formen anwandte. Er gab genau die Bedingungen an, unter welchen der Übergang stetig verläuft und führte auch Kathodentemperatur- und Kathodenfallmessungen mittels einer Sonde durch. J. Nikliborc stellte Untersuchungen über die Möglichkeit des stetigen Übergangs der einen Entladungsform in die andere in einer Quecksilberlampe (Quecksilberkathode) an und als Resultat seiner Arbeit gilt die Feststellung der Kathodenfallverminderung bei Drucksteigerung, was im Zusammenhang mit dem vom Prof. Reczyński gleichzeitig festgestellten Bogenkathodenfallzuwachs bei steigendem Druck, auf die Möglichkeit des Erhaltens eines stetigen Überganges durch allmähliche Stromverdichtung an der Kathode bei steigendem Quecksilberdampfdruck schliessen lässt.

Neuerdings fand M. J. Druyvesteyn vollständige Charakteristiken mit stetigem Übergang für Neon, Argon und deren Mischungen bereits bei Drucken von über 30 mm *Hg*. Er wandte Elektroden aus Wolframstiften von ca 100 und 250μ Dicke bzw. kugelförmige Elektroden (Kugeldurchmesser 1,3 mm, die Kugel auf einen Stift von 0,35 mm Dicke aufgesetzt) an.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach Bedingungen des stetigen Übergangs der Glimm- in die Bogenentladung bei Anwendung von Wolframelektroden im Quecksilberdampf gesucht.

II. Versuchsanordnung und Messmethode.

Fig. 1 stellt eine Lampe dar, die gänzlich aus Quarz ausgeführt war, da sie stark geheizt werden musste. Der Lampendurchmesser betrug ca 3 cm, die Lampenlänge ca 20 cm. Die beiden Elektroden der Lampe bildeten zwei in kleine Kügelchen von 1,3 mm Durchmesser auslaufende Wolframstifte *D* und *E*. Die obere, festgeklemmte Elektrode, die stets als Kathode fungierte, blieb in leitender Verbindung mit dem Nickelstahlschliff *A* und zwar über das Stäbchen *C*, den Seil und das eingeschlossene Quecksilber. Die untere, verschiebbare Elektrode *E* war mit der kleinen Eisenwalze *F* festverbunden, die unten in den langen Stahldraht *J* auslief. (Es sei hier nebenbei bemerkt, dass diese Anordnung als selbständige Druckregulierungseinrichtung wirkte). Durch Druckausübung auf die Quecksilberoberfläche im Gefäss *O*, welche durch Einlassen von trockener Luft durch den Hahn *L* erzielt wurde, konnte man die Quecksilbersäule heben und somit die auf dem Quecksilber schwimmende Eisenwalze samt der darin steckenden unteren Elektrode in die gewünschte Höhenlage bringen, und dann auch den Elektrodenabstand (*l*) durch entsprechende Verdrehung des Schliffes *K* unabhängig von dem Quecksilberniveau in der Lampe einstellen. Der Gasbrenner *G* heizte die Lampe auf ihrer ganzen Länge, damit der mittels der Quecksilbersäulenhöhe (*h*) gemessene höhere Quecksilberdampfdruck erhalten werden konnte. Vor Seiteneinflüssen wurde die Lampe durch den Glaszylinder *H* geschützt. Den oberen Teil der Lampe heizte zugleich der Hilfsbrenner *B*, was der Kondensation des Quecksilbers vorzubeugen

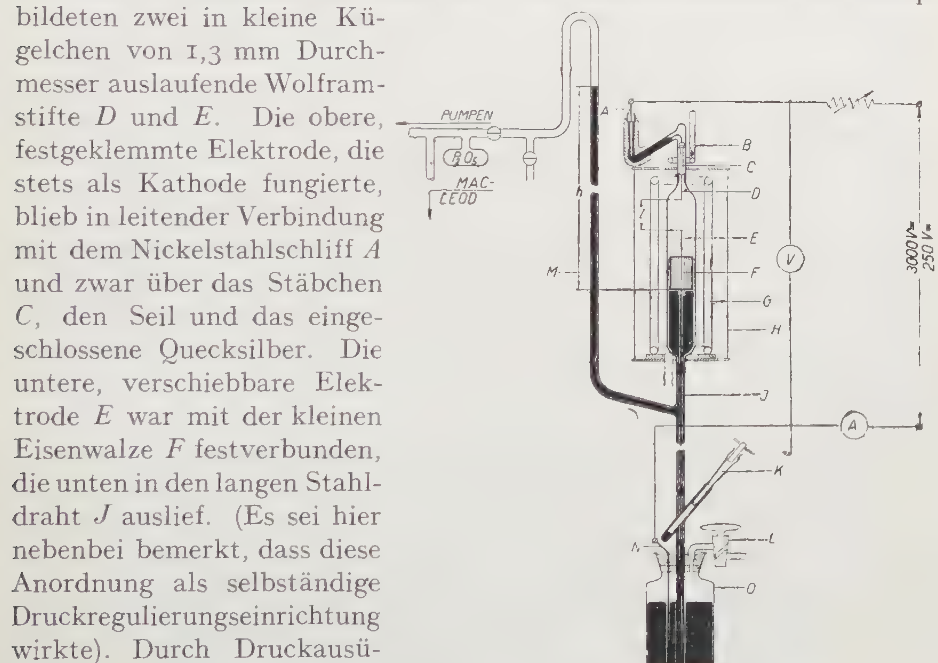


Fig. 1.

hatte, da sonst die fallenden Kondensationsprodukte (Quecksilbertropfen) ungewünschte Druckänderungen hervorrufen könnten.

Das Vakuum stellten Kapsel- und Diffusionspumpen her. Bevor man die Messungen begann, wurde die ganze Lampe zur Rotglut mehrmals ausgeheizt und zwar unter ständigem Pumpen, bis die an den Wänden adsorbierten und in den Metallteilen der Lampe okkludierten Luftreste aufhörten, sich auszuscheiden. Das durch eine 1,5 m hohe Merkuronitratlösungssäule durchgelassene und somit chemisch gereinigte Quecksilber wurde während des Pumpens in das Gefäss *O* hin eindestilliert. Die kleinen Kügelchen an den Elektrodenspitzen wurden durch Schmelzen derselben im Lichtbogen hergestellt.

Als Messgeräte dienten folgende Instrumente: für Spannungsmessungen ein elektrostatisches Präzisionsvoltmeter bis 600 V von Hartmann & Braun, für Messungen unterhalb 150 V ein Nadir-Präzisionsvoltmeter. Für Stromstärkemessungen ein Hartmann & Braun-Präzisionsmilliamperemeter. Der Lampenvorschaltwiderstand betrug ca 170 000 Ohm.

Vor dem Beginn der Messungen liess man die Lampe mehrere Stunden hindurch brennen, wobei ihre Pole zwecks Elektrodenreinigung mehrmals gewechselt wurden. Nach diesem Vorbrennen rundeten sich die Kügelchen schön und erhielten eine reine und glatte Oberfläche.

Der Messvorgang war folgender: Nach erfolgtem Anheizen der Lampe wurde dieselbe gezündet und es wurde abgewartet, bis Stabilisation des Druckes eintrat. Nachher wurde die Spannung und die Stromstärke unter ständiger Druckstabilitätskontrolle gemessen. Die Messungen fingen während der Glimmentladung bei kleinsten Stromwerten an, denen die weiteren folgten, die dem allmählichen Anwachsen derselben bis zum Bogen und zurück entsprachen. Nach jeder derart durchgeführten Messung wurde der Druck der ausgeschiedenen Luft mit einem M a c - L e o d - Manometer gemessen. Das Lichtsäulenbild wurde auf photographischem Papier kopiert, wonach seine Länge gemessen wurde. Bei kleinen Elektrodenabständen wurde das Lichtsäulenbild doppelt vergrössert.

Sämtliche Messungen führte man in zwei Serien aus: 1. die Messungen des Überganges von Glimm- in Bogenentladung bis 0,5 A Stromwert unter Benutzung eines Umformers mit 3000 V Gleichspannung und 2. weitere Messungen im Bogen von 0,4 bis 3 A unter Zuhilfenahme einer Akkumulatorenbatterie von ca 250 V Spannung.

III. Messergebnisse.

Die in Fig. 2 dargestellte vollständige Charakteristik umfasst den Bereich der Glimm- und Bogenentladung bei 2,7 mm Elektrodenabstand

und 249 mm *Hg* Quecksilberdampfdruck. Die Stromstärke wurde auf der Abszissenachse logaritmisch aufgetragen. Der Übergang von der Glimm- in Bogenentladung, erfolgte sprungweise bei ca. 30 mA. Für sämtliche Messungen bis 0,5 A wurden Elektroden verwendet, deren Kügelchen in einem zwischen dem Wolframstift und einer Kohlenelektrode gezündeten Lichtbogen erhalten wurden. Sämtliche Messungen oberhalb 0,4 A führte man dagegen an Elektroden durch, deren Kügelchen durch Schmelzen eines Wolframdrahtes im Krater eines Kohlebogens entstanden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das letzgenannte Verfahren Kügelchen von grösserer Stromfestigkeit liefert, die sogar bei 4 A nicht schmelzen. Die kleine Verschiebung der Bogencharakteristik nach oben bei 0,4—0,5 A ist vielleicht durch den etwas grösseren Durchmesser des im Lichtbogenkrater geschmolzenen Kügelchens verursacht. Es äussert sich hier vielleicht auch der Einfluss der Beschaffenheit des Elektrodenstoffes selbst.

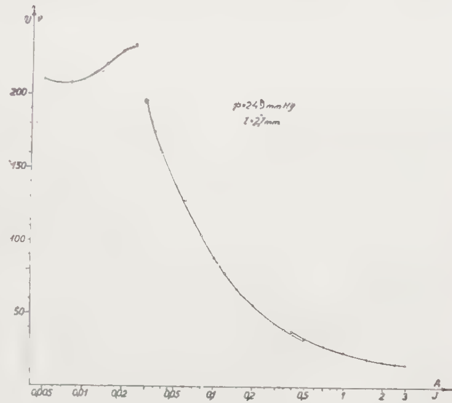


Fig. 2.

Fig. 3 stellt eine Schar von vollständigen Charakteristiken für verschiedene Elektrodenabstände bei konstantem Druck von 249 mm *Hg*

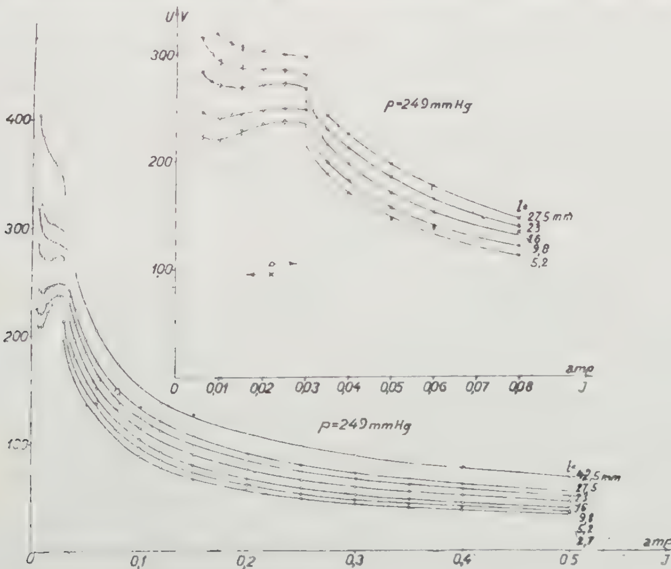


Fig. 3.

dar. Rechts oben sehen wir in vergrössertem Massstab den Teil, der dem Übergang der Glimm- in Bogenentladung entspricht. Die als kreisrunde Punkte aufgetragenen Werte sind Spannungswerte, die den zunehmenden Stromwerten entsprechen und beim Übergang von der Glimm- in Bogenentladung gemessen wurden, wogegen die als Kreuzpunkte aufgetragenen Werte dem umgekehrten Vorgang entsprechen. Die Übereinstimmung dieser Messungen ist zufriedenstellend.

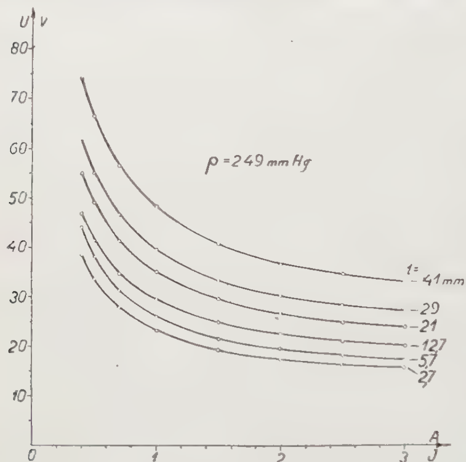


Fig. 4.

Die Charakteristik für kleinen Elektrodenabstand lässt, bei Berücksichtigung der entsprechend kleinen Spannung an der Säule, auf Änderung der Summe von Spannungsfällen an der Anode und an der Kathode schliessen. Dem äusseren Aussehen nach war die Kathode bei den kleinsten Stromwerten normal. Die Charakteristik sinkt in diesem Bereich (Fig. 2 und 3 für $l = 2{,}7$ mm) infolge der beträchtlichen Abnahme des Lichtsäulengradienten beim Zunehmen des Stromes, wobei der Kathodenfall konstant bleibt. Im weiteren Bereich der wachsenden Stromwerte steigt die Charakteristik, die Kathode wird anormal, der Kathodenfall wächst schneller als der Spannungsfall der Lichtsäule abnimmt und die Kathode erwärmt sich immer mehr. Der Bogen setzt unabhängig von dem Elektrodenabstand stets bei 30 mA sprunghaft ein. Die Bogencharakteristik fällt bedeutend, denn einerseits nimmt der Säulegradient, andererseits der Kathodenfall bei allmählich zunehmenden Stromwerten ab. Bei grösseren Elektrodenabständen sind die der Glimmentladung entsprechenden Charakteristikabschnitte, sogar bei anormaler Kathode, fallend, was den Gradientänderungen auf der immer länger werdenden Lichtsäule zuzuschreiben ist, welche die auf der Kathode auftretenden

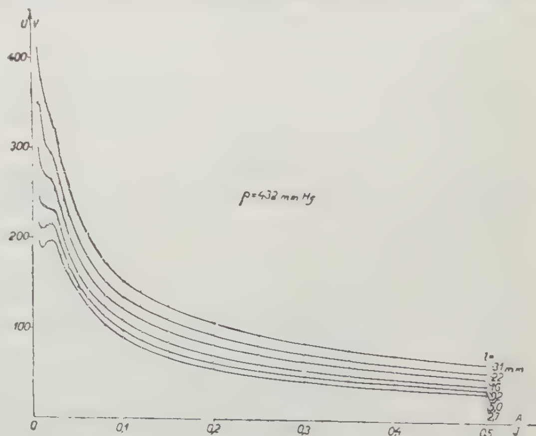


Fig. 5.

Spannungsänderungen verschleiern. Der Säulespannungsfall ist hierbei grösser als die Kathodenspannungszunahme.

Die Fortsetzung der Bogencharakteristiken von Fig. 3 von 0,4 bis 3 A stellt Fig. 4 dar.

Ähnliche Scharen von vollständigen Charakteristiken für verschiedene Elektrodenabstände wurden auch für höhere Drucke gefunden, und zwar entspricht Fig. 5 dem Druck von 432 mm *Hg* und Fig. 6 dem Druck von 592 mm *Hg*.



Fig. 6.

Unter vielen Umständen, die den Charakter des Überganges einer Glimmentladung in den Bogen bestimmen, spielen die Kathodentemperatur, die Temperatur der der Kathode am nächsten liegender Dampfschicht und die die Raumladungsgrösse bei der Kathode beeinflussende Kathodenstromdichte die Hauptrolle. Letztere ist von dem Gas- bzw. Dampfdruck abhängig und zwar steigt sie mit der Druckzunahme. Von grosser Bedeutung ist auch die Elektroden-Form und -Grösse, wovon unter anderen die Elektrodentemperatur selbst abhängt. Beim Vergleich der Glimmbereichteile der vollständigen Charakteristiken für $l = 2,7$ mm bei drei verschiedenen Drucken, Fig. 3, 5 und 6, kommt nach einem Spannungsminimum k l e i n e r e Charakteristikneigung für grösseren Druck zum Vorschein. Die Kathode weist hier die grössten Änderungen auf. Es wurde photographisch festgestellt, dass mit zunehmendem Druck die Oberfläche der leuchtenden Kathodenschicht abnimmt, also die Kathodenstromdichte zunimmt. Die Zunahme der Kathodenstromdichte hat nun die Erhöhung der Kathodentemperatur zur Folge, wodurch

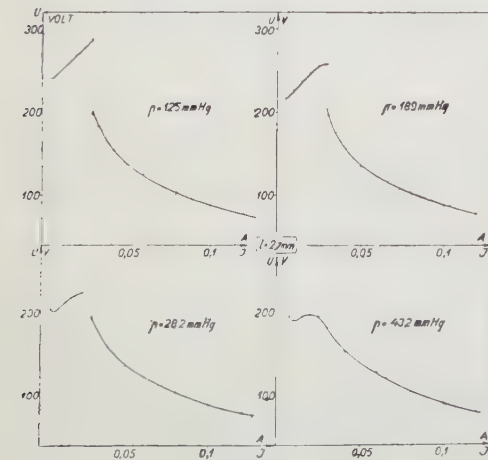


Fig. 7.

die, die Raumladung in der Kathodenumgebung neutralisierende, thermische Elektrodenemission gesteigert wird. Demzufolge sinkt wiederum der Kathodenfall.

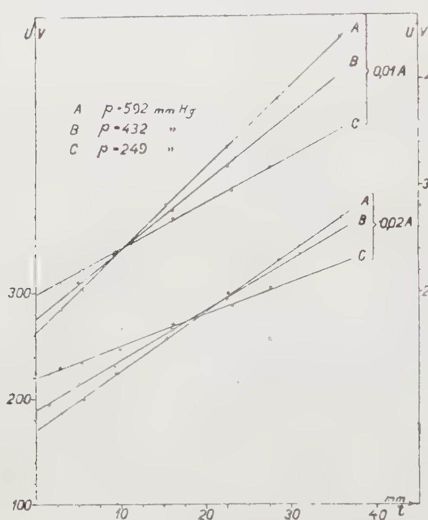


Fig. 8.

Die Druckabhängigkeit des in Rede stehenden Überganges erläutert genau und anschaulich Fig. 7, wo die für den kleinen konstanten Elektrodenabstand von 2,7 mm bei verschiedenen Drucken erhaltenen Messergebnisse aufgetragen sind. Die Glimmcharakteristik fällt hier und verliert immer mehr ihre Steilheit trotz des zunehmenden Drucks und somit auch der zunehmenden Lichtsäulenspannung, was auf allmähliche Kathodenfallabnahme schliessen lässt.

Es gibt bei unveränderten sonstigen Bedingungen einen Grenzdruck, unterhalb dessen sich der Übergang der Glimm- in Bogenentladung sprungweise unstetig vollzieht, oberhalb dessen er dagegen stetig ist. In unserem Fall betrug dieser Grenzdruck ca 400 mm *Hg*.

Zwecks Anwendung der von K i r k b y angegebenen Methode zur Ermittlung der Summenwerte von Spannungsfällen an beiden Elektroden, wurde auf Grund der oben besprochenen Messungen die Abhängigkeit der Elektrodenspannung vom Elektrodenabstand aufgezeichnet. Diese Funktion weist sowohl für die Glimmentladung, Fig. 8, wie auch für die Bogenentladung, Fig. 9, einen linearen Verlauf auf. Für Stromkurven von 0,01 A der Fig. 8 gilt der rechte, um 100 V nach oben verschobene, Spannungsmasstab. Diese für $l=0$ extrapolierten Kurven schneiden auf der Ordinatenachse die Summen des Anoden- und Kathodenfalles. Die genannte Methode beruht auf der Annahme, dass die Spannungsfall-

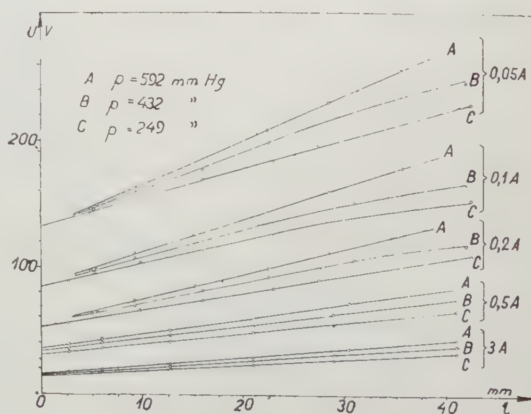


Fig. 9.

summe an beiden Elektroden nicht von dem Elektrodenabstand abhängt, wenn dieser Abstand entsprechend gross ist. K i r k b y arbeitete diese Methode für Messungen des Lichtsäulegradienten aus. Sie kann aber auch für die Ermittlung der Fallsummen angewandt werden, wenn der Druck hoch genug und der Elektrodenabstand nicht zu klein ist, sodass eine verhinderte Entladung nicht befürchtet werden kann.

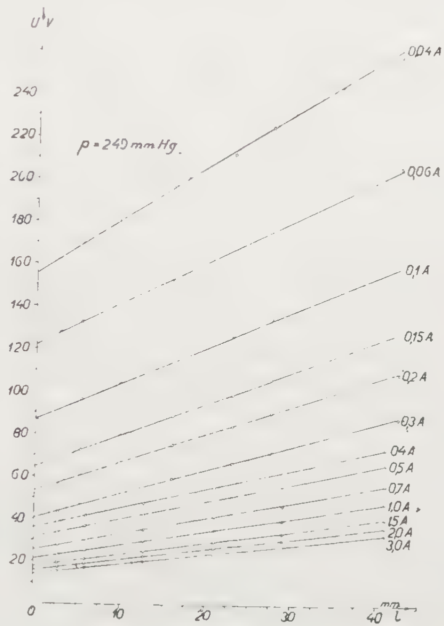


Fig. 10.

Die Figuren 8, 9 und 10 weisen nun darauf hin, dass sowohl bei Glimm- wie auch bei Bogenentladung mit der Stromstärkezunahme der Lichtsäulegradient anfangs stark abnimmt. Der zunehmende Druck erhöht den Säulegradienten, wie es Fig. 8 und 9 veranschaulichen. Für Glimmentladung (Fig. 8) erniedrigt der zunehmende Druck die Summe des Kathoden- und Anodenfalls bei konstant bleibender Stromstärke. Der Druckeinfluss auf die Fallsumme beider Elektroden ist für die Bogenentladung (Fig. 9) klein. Die Differenzen liegen hier innerhalb der Fehlergrenzen, so dass es unmöglich erscheint, darauf sichere Schlüsse zu stützen, wenn auch eher auf die Tendenz zur Summenzunahme bei höheren Drucken, also umgekehrt wie für Glimmentladung, zu schliessen wäre.

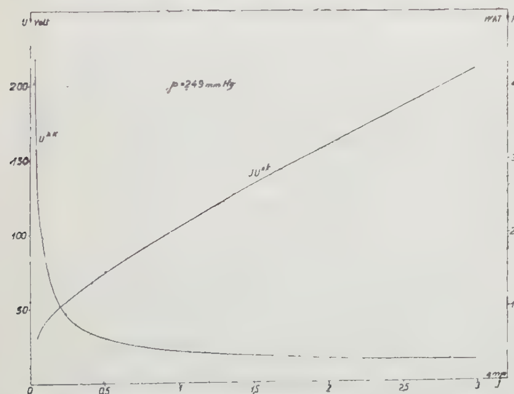


Fig. 11.

Auf Grund der so gefundenen Summenwerte der Kathoden- und Anodenspannungsfälle wurde die Abhängigkeit derselben von der Stromstärke in Fig. 11 dargestellt. Diese Kurve nähert sich ihrem Verlaufe nach einer Hyperbel. Für 3 A sinkt die Spannungsfallsumme an beiden Elektroden bis auf 15 V. Einen ähnlichen Charakter weist die Kurve auf, welche M. W e h r l i erhalten hat, indem er den Kathodenfall im Stickstoff mit einer Sonde gemessen hat.

Während der Bogenmessungen bis 3 A bei der Elektrode *D* (Fig. 1) als Kathode leuchtete dieselbe bei 1,6 A ebenso stark wie die Anode. Nach dem Polwechsel trat die Gleichheit der Leuchtstärke erst bei 3 A ein. Oberhalb dieser Stromwerte leuchtete die Anode stets stärker, was durch Beobachtung des Bogenbildes festgestellt werden konnte. Die dem gleich starken Leuchten entsprechende Differenz der Stromstärke wurde durch verschiedene Kühlungsbedingungen verursacht.

Meinen weiteren Erwägungen lege ich die Annahme zugrunde, dass die an der Kathode und an der Anode ausgeschiedenen Leistungen dem Kathoden- bzw. Anodenfall proportional sind, wenn die Grösse, Form und Kühlungsbedingungen beider Elektroden gleich bleiben.

Wenn man als Ursache der Erwärmung der Elektroden die an denselben ausgeschiedene Leistung ansieht, so muss man weiter annehmen, dass der Anodenfall einen grösseren Wert als der Kathodenfall aufweist, da während beider oben erwähnten Versuche oberhalb der genannten Stromwerte die Anode, sowohl als obere, wie auch als untere Elektrode, stets stärker als die Kathode leuchtet.

Da der Anodenfall durch die negative Raumladung neben der Anode bedingt ist, darf man wohl annehmen, dass derselbe mit der Zunahme der Anodentemperatur, d. h. hier mit der Stromzunahme steigt, denn die thermische Elektronenemission der glühenden Anode erhöht die Raumladung. Es gibt zwar keine experimentelle Entscheidung dafür, dennoch scheint die Annahme der obigen Hypothese nicht unbedingt nötig zu sein, da man ja auch annehmen könnte, dass der Anodenfall konstant ist und nur der Kathodenfall mit zunehmender Stromstärke abnimmt.

Ferner ist es noch gelungen, in dieser Zweielektrodenlampe eine regelrechte Bogenentladung mit Wechselstrom von 50 Hz bei 220 V zu erhalten. Eins der dazugehörigen Messergebnisse sehen wir in Fig. 12, die die Spannungsabhängigkeit beider Elektroden von deren Abstand bei mehreren Stromwerten darstellt. Im allgemeinen sind die den Gleichstrombogen kennzeichnenden Funktionen ungefähr denen des Wechselstrombogens ähnlich.

Während der Vormessungen wurde festgestellt, dass der Elektrodenreinheitszustand sowie etwaige Verunreinigungen der Quecksilberatmosphäre durch Gasreste nicht nur einen bedeutenden quantitativen Einfluss auf die Messergebnisse ausüben, sondern auch zu anderen Entladungsformen führen, meistens einen Bogen mit punktförmigen Kathodenfleck einsetzen liessen. Den Einfluss der in der Quecksilberatmosphäre anwesenden Gasreste erklärt Fig. 13, die zwei Charakteristiken für 42 mm Elektrodenabstand bei 118 mm *Hg* wiedergibt. Die Quecksilberatmosphäre war bei Aufnahme der oberen Kurve mit Gasresten verunreinigt, deren Druck, nach beendigtem Versuch mit einem Mac-Leod-Mano-

meter gemessen, 0,23 mm *Hg* betrug. Für die untere Kurve war dieser Druck ca 10 mal kleiner und betrug 0,022 mm *Hg*. Infolge der ca 8-fachen

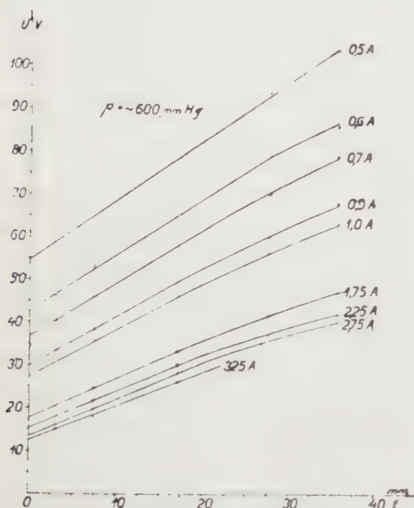


Fig. 12

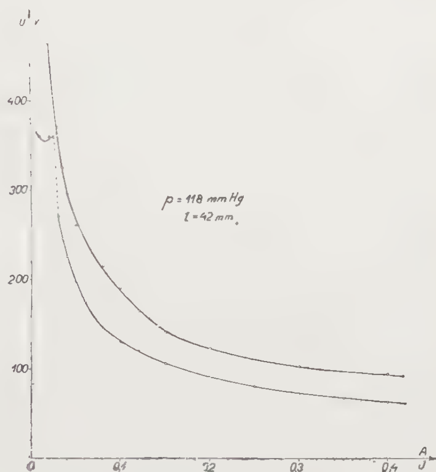


Fig. 13.

Verkleinerung des Volumens in der Lampe selbst und der höheren Temperatur war natürlich der partielle Gasdruck während der Versuche noch grösser. Zur Durchführung der Messung des Druckes der Gasreste musste man nämlich die Entladung unterbrechen und die Lampenatmosphäre mit dem Mac-Leod-Manometer in Verbindung bringen, was eben eine ca 8-fache Volumenvergrösserung der in der Lampe eingeschlossenen Gasreste zur Folge hatte.

Die obere Kurve in Fig. 13 entspricht in ihrer ganzen Länge einer Form der Bogenentladung, die unter diesen Umständen sogar bei den kleinsten Stromwerten erhalten bleibt. Die untere Kurve dagegen, die bereits in reinerer Quecksilberatmosphäre aufgenommen wurde, entspricht anfangs einer Glimmentladung, die bei ca 30 mA sprunghaft in den Bogen übergeht.

Der Zusatz der Gasreste in der Quecksilberatmosphäre erhöht die Spannung an den Elektroden. Auf derartige Verunreinigungen ist die Glimmentladung empfindlicher, als die Bogenentladung.

Nach dem oben gesagten ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von den Verunreinigungen der Quecksilberatmosphäre in hohem Grade abhängig. Es wurde hierbei festgestellt, dass die Anwesenheit von Gasresten von 0,02 mm *Hg* Druck die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht beeinflusst, wenn der Quecksilberdampfdruck 249 mm *Hg* beträgt. Bei höheren Quecksilberdampfdrucken gibt sogar ein grösserer Gaszu-

satz und zwar bis 0,07 mm *Hg* noch keinen Anlass zur Feststellung von Unreproduzierbarkeit. Sämtliche Messergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden auf Reproduzierbarkeit geprüft, um die durch die Anwesenheit von verunreinigenden Fremdgasen verursachten Fehler zu vermeiden. Die bemerkten Abweichungen liegen innerhalb der Messfehlergrenzen.

Die Spannungsabnahme an beiden kurzgeschlossenen Elektroden betrug 0,36 V bei 3 A und konnte im Vergleich mit der in den Messungen berücksichtigten Grössenordnung vollkommen vernachlässigt werden.

IV. Vergleich mit anderen Arbeiten.

Mackay und Ferguson führten Messungen der vollständigen Charakteristiken im Wasserstoff von 400 mm *Hg* Druck bis 20 A bei Bogenentladung durch und erhielten keinen stetigen Übergang. Wahrscheinlich ist dieses Resultat der allzu grossen Wolframkathoden zuzuschreiben, denn Seeliger erhielt den stetigen Übergang bei ca 0,13 A, indem er mit demselben Druck ebenfalls im Wasserstoff arbeitete, als Kathode aber ein Wolframkügelchen von 3 mm Durchmesser benutzte. Wehrli führte Messungen von vollständigen Charakteristiken im Stickstoff zwischen Wolframstäbchen von 1,7 mm Dicke durch. Er erhielt bei ca 0,2 A und bei 181 mm *Hg* Druck den stetigen Übergang, dagegen unterhalb 104 mm *Hg* nur den unstetigen Übergang. Seine Funktion $U = f(l)$ hatte sowohl für Glimm- wie auch für Bogenentladung einen linearen Verlauf. Die Extrapolation seiner Kurven bis $l = 0$ zeigt, dass die Summe des Kathoden- und Anodenfalles mit der Druckzunahme abnimmt, und zwar beträgt dieselbe ca 360 V bei $J = 0{,}15$ A für $p_0 = 61$ mm *Hg*, dagegen ist für $p_0 = 392$ mm *Hg*, $U = 250$ V. Aber der umgekehrte, von Wehrli festgestellte Einfluss des Druckes auf die Spannungsfallsumme in der Glimmentladung bei sehr kleinen Stromwerten, wobei die Kathode wahrscheinlich normal war, bleibt für mich unerklärlich. Bei einer kugelförmigen Kathode von 1,81 mm Durchmesser, die an einem Stiel von 0,339 mm Dicke angesetzt war, wie sie Wehrli auch in seiner späteren Arbeit gebrauchte, fand der unstetige Übergang noch bei einem Druck von 172 mm *Hg* sprungweise bei 0,3 A statt. Im Quecksilberdampf erhielt ich den stetigen Übergang beim Druck von ca 400 mm *Hg* und einer Stromstärke von 0,03 A. Im allgemeinen stimmen die Messungen von Seeliger und Wehrli mit meinen in Bezug auf die Grössenordnung der Druck- und Stromwerte, bei denen der stetige Übergang vorkommt, überein. Der von Wehrli mit einer Sonde gemessene Kathodenfall weist für eine Kugelkathode (1,81 mm Durchmesser) höhere Werte auf und zwar beträgt derselbe ca 20 V für 3 A, wogegen in der vorliegenden Arbeit, wo die Kügelchen einen Durchmesser von 1,3 mm

hatten, die Summe von Kathoden- und Anodenfall bis 15 V fällt. Diese Spannungsdifferenz wird durch viele Umstände verursacht, wie z. B. etwas verschiedene Kathodendurchmesser, verschiedene Anoden-Form und -Grösse (W e h r l i benutzte eine Wolframstabanode von 1,7 mm Durchmesser, während meine Anode der Kathode gleich war) und vielleicht auch die Verschiedenheit der Atmosphäre. M. J. D r u y v e s t e y n erhielt den stetigen Übergang in Edelgasen *Ne*, *Ar* und deren Mischungen bei Drucken von über 30 mm *Hg* und Stromstärke von ungefähr 40 mA. Seine Elektroden wurden durch Kügelchen von 1,8 mm Durchmesser auf 0,35 mm starken Wolframstäbchen gebildet. Er untersuchte diesen Übergang ebenfalls unter Benutzung von sehr dünnen Wolframdrähten als Elektroden. Die Ergebnisse von D r u y v e s t e y n weisen auf grossen Einfluss der Atmosphärenbeschaffenheit auf die Stetigkeit des Überganges hin. In Edelgasen erhielt er den stetigen Übergang bei ca 13 mal kleinerem Druck als im Quecksilberdampf (400 mm *Hg*). In beiden Fällen wichen die Durchmesser der Wolframkügelchen der Kathode und der Anode nicht viel voneinander ab.

Ich bin beim Vergleich der Ergebnisse von S e e l i g e r, W e h r l i, D r u y v e s t e y n mit den meinigen zum Schluss gekommen, dass der kleinste Druck, bei welchem der stetige Übergang noch vorkommt, unter anderen auch von der Beschaffenheit der Atmosphäre abhängt, in der die Entladung zustande kommt.

Die für die Glimmentladung bereits von J. N i k l i b o r c in einer Quecksilberlampe festgestellte Kathodenfallabnahme mit der Druckzunahme bei konstanter Stromstärke wurde durch die vorliegende Arbeit voll bestätigt. Was nun die Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Druck für die Bogenentladung betrifft, darüber liefert die vorliegende Arbeit noch keine stichhältigen Angaben.

Ich fühle mich noch verpflichtet, dem Herrn Professor Dr. R e c z y ń s k i für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas, seine wertvollen Ratschläge und viele behilflichen Winke während der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

V. Literaturnachweise.

1) E. M. J. M a c k a y & C. V. F e r g u s o n, Journ. Frankl. Inst., *181*, 209, 1916.
2) R. S e e l i g e r & J. S c h m e k e l, Phys. Ztschr., *27*, 730, 1926.
3) M. W e h r l i, ZS. f. Phys., *44*, 301, 1927.

4) M. Wehrli, Helv. Phys. Acta, *1*, 247, 1928 u. *3*, 180, 1930.
5) P. J. Kirkby, Phil. Mag., *15*, 559, 1908.
6) J. Nikliborc, Spraw. i Pr. P. T. F., *V*, 425, 1931.
7) Cz. Reczyński, Spraw. i Pr. P. T. F., *V*, 287, 1931.
8) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. *73*, 727, 1932.

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 8. November 1932.

M. Wojciechowski.

O oddziaływaniu wzajemnem dwóch źródeł akustycznych drgających synchronicznie.[1]

Sur l'action mutuelle de deux sources acoustiques à vibrations synchroniques.[2]

Sommaire.

Le présent travail contient une étude de l'action pondéromotrice des ondes stationnaires sur l'oscillateur piézoélectrique de quartz suspendu par deux fils de cuivre très fins, comme le montre la figure 5. Dans certaines positions l'oscillateur vibrant était repoussé, dans d'autres attiré par l'écran. Les courbes dessinées dans la figure 6a, 6b et 6c présentent les résultats expérimentaux obtenus avec trois plaques de quartz, la fréquence de résonance $n = 54\,500$ sec^{-1} (longueur d'onde dans l'air $\lambda = 6{,}32$ mm), 45 400 sec^{-1} ($\lambda' = 7{,}54$ mm) et 34 100 sec^{-1} ($\lambda'' = 10{,}1$ mm). Ces courbes donnent les rapports entre f et l, où f est la force pondéromotrice agissante sur l'oscillateur et l la distance entre l'oscillateur et l'écran exprimée en mm. Quand la longueur l est petite, la force du repoussement est en général plus grande que celle de l'attraction, mais quand l augmente, les différences entre les valeurs maximales (absolues) du repoussement et de l'attraction s'effacent de plus en plus.

Le phénomène de l'attraction et celui du repoussement, décrit ci-dessus, peut être expliqué à l'aide des phénomènes observés par Wood et Loomis; c'est-à-dire quand les ondes qui interfèrent entre l'écran et l'oscillateur s'éteignent (ou au moins sont très faibles), le rayonnement n'a pas lieu dans la direction vers l'écran, mais se propage dans la direction opposée, ce qui entraîne le rapprochement de l'oscilla-

[1]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, 1 października 1932.

[2]) Travail présenté au VI-e Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, le 1 octobre 1932.

teur vers l'écran. Sans doute le phénomène de Dvořàk joue un rôle important, parce que la petite colonne d'air de la longueur de l peut être considérée comme remplaçant le corps qui peut résonner. En outre, un grand nombre de phénomènes qui ont lieu pendant les vibrations ultraacoustiques, ont une influence sur les résultats obtenus.

Enfin, on peut en tirer la conclusion que les deux sources acoustiques qui vibrent synchroniquement s'attirent ou se repoussent mutuellement en dépendance de leur distance.

Institut de physique expérimentale de l'Université de Poznań.

Manuscrit reçu le 9 novembre 1932.

I. Wstęp.

Oddziaływanie wzajemne dwóch źródeł akustycznych należy do t. zw. sił ponderomotorycznych w akustyce, które występują wtedy, gdy fale akustyczne padają na jakiś przedmiot, np. na doskonale sztywny ekran, na maleńką zawieszoną płytkę, na membranę lub na inne źródło drgań i t. d.

Należy odróżnić sześć najważniejszych rodzajów sił ponderomotorycznych [1]):

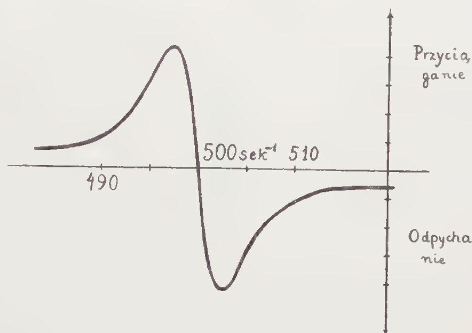
1. Do pierwszego najprostszego rodzaju można zaliczyć przeciętne ciśnienie fal akustycznych, padających na ekran, całkowicie je pochłaniający, względnie odbijający, i to w ten sposób, że fala odbita nie interferuje z padającą. O ile nawet zjawisko interferencji występuje, jest ono bardzo nieznaczne; jeśli bowiem uwydatnia się silniej, otrzymujemy inny rodzaj sił ponderomotorycznych (por. 4).

Według Lorda Rayleigha przeciętne ciśnienie na ekran, doskonale odbijający fale, wynosi: $p = \frac{1}{2}\left(\frac{c_p}{c_v} + 1\right)\varepsilon$, gdzie ε jest gęstością energji akustycznej.

2. Drugiego rodzaju siły ponderomotoryczne zachodzą, gdy na drodze fal akustycznych znajduje się maleńka płytka, zawieszona na cienkiej nici (płytka Rayleigha); umieszczona pod pewnym kątem do promieni akustycznych, skręca się ona, usiłując zająć położenie do nich prostopadłe.

[1]) Rodzaje sił ponderomotorycznych są tu zgrupowane inaczej, niż w pracy E. Waetzmanna, Naturwissenschaften, *16*, 677, 1928.

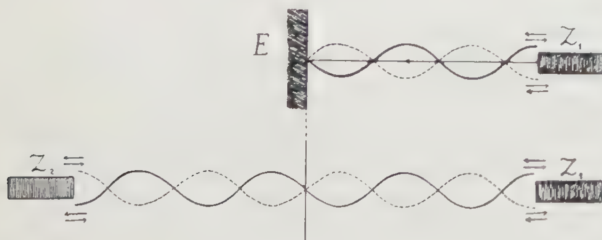
3. Trzeciego rodzaju siły ponderomotoryczne występują, gdy fale akustyczne padają na membranę, lub też inne ciało, mogące rezonować. Dvořák mianowicie spostrzegł, że drgające widełki strojowe przyciągają lub odpychają membranę, zależnie od tego, czy częstość fal padających jest niższa czy wyższa od częstości rezonancji membrany. Zjawisko powyższe również badali: Lebedew[1]), Meyer[2]), Hippe[3]) i inni. Uzyskali oni krzywą przedstawioną na rys. 1; na osi odciętych są odmierzone częstości fal, które padają na membranę, mającą częstość rezonancji 500 sek^{-1}, na osi zaś rzędnych — siłę; ku górze — przyciąganie, ku dołowi — odpychanie.



Rys. 1.

Wyniki doświadczalne bardzo dobrze zgadzają się z teoretycznemi.

4. Do czwartego rodzaju sił ponderomotorycznych można zaliczyć siły działające na sztywny ekran, gdy fale akustyczne nań padające interferują z falami odbitemi. Gdy interferujące fale wzajemnie się wzmacniają (czyli gdy najsilniej powstają fale stojące), ekran doznaje największego ciśnienia, gdy zaś „gaszą się" — na ekran nie działają żadne siły, a więc sprawa przedstawia się tak, jak gdyby wówczas nie było żadnego promieniowania (akustycznego) w kierunku ekranu. Przesuwając ekran wzdłuż kierunku rozchodzenia się fal, obserwuje się co $\frac{1}{2}\lambda$ maksymalne ciśnienia. Na powyższej zasadzie Wood i Loomis zbudowali w roku 1927 interferometr ultraakustyczny [4]).



Rys. 2.

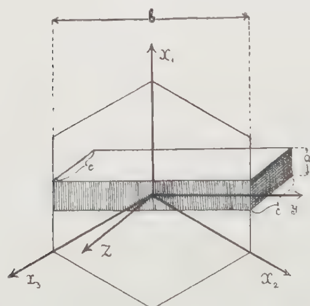
5. Kiedy fale interferują między odbijającym ekranem E (rys. 2) a źródłem drgań Z_1, siły ponderomotoryczne działają nietylko na ekran E, lecz także i na źródło drgań Z_1, i ten nowy przypadek można zaliczyć,

---

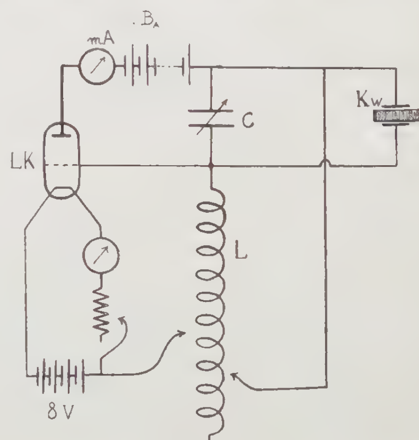
[1]) P. Lebedew, Wied. Ann. *62*, 158, 1897.
[2]) E. Meyer, Ann. d. Phys. *71*, 567, 1923.
[3]) G. Hippe, Ann. d. Phys. *82*, 161, 1927.
[4]) E. Waetzmann, l. c. p. 683.

do piątego rodzaju sił ponderomotorycznych; a mianowicie w tym przypadku na źródło drgań akustycznych (i temsamem ultraakustycznych), będzie działała siła odpychająca źródło od ekranu, względnie przyciągająca go do ekranu w zależności od ich wzajemnej odległości.

Do tego samego rodzaju sił ponderomotorycznych należy zaliczyć przypadek, kiedy fale wprost padają na drugie źródło akustyczne Z_2, drgające synchronicznie z pierwszem Z_1; falę bowiem odbitą od ekranu w pierwszym przypadku można uważać za pochodzącą od drugiego źródła Z_2, będącego odbiciem pierwszego źródła w płaszczyźnie ekranu. Mamy więc tutaj zagadnienie oddziaływania wzajemnego dwóch źródeł akustycznych, drgających synchronicznie.



Rys. 3.



Rys. 4.

Podobne oddziaływanie wzajemne dwóch pulsujących kul w cieczach zaobserwował i wyjaśnił teoretycznie C. A. Bjerknes.

6. Do szóstego rodzaju sił ponderomotorycznych można zaliczyć zjawisko Schellbacha, a mianowicie, że ciała o gęstości większej od ośrodka są przyciągane do źródła drgań, a o gęstości mniejszej — odpychane od niego.

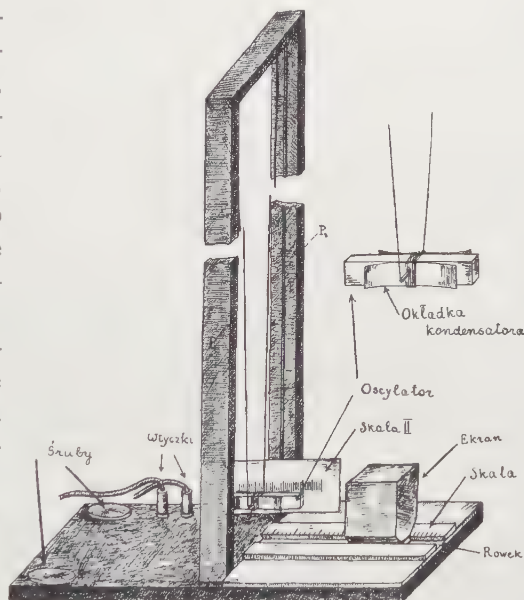
II. Metoda badania, przyrządy.

Do zbadania sił ponderomotorycznych, działających na źródło drgań, użyłem oscylatorów kwarcowych piezoelektrycznych, ponieważ pozwalają one na wytwarzanie fal ultraakustycznych (a również akustycznych) o bardzo wielkiej energji.

Rys. 3 przedstawia sposób wycięcia czterech płytek kwarcowych, któremi rozporządzałem. X_1, X_2, X_3 — osie elektryczne; Z — oś optyczna. Płytki różniły się między sobą jedynie długością krawędzi b ($b \perp X$ i Z), a mianowicie 2 płytki: $b_1 = b_2 = 50$ mm; trzecia: $b_3 = 60$ mm; czwarta: $b_4 = 80$ mm, krawędzie: $a = 3$ mm ($a \parallel X_1$), $c = 9$ mm ($c \parallel Z$).

Zmienne pole elektryczne wytwarzałem przy pomocy obwodu drgającego, przedstawionego na rys. 4, gdzie pominięto cały szereg drobnych szczegółów. *LK* — lampka katodowa Philipsa TB 04/10; B_A — napięcie sieci miejskiej (220 V); *C* — kondensator obrotowy o maks. pojemności 1 000 cm; *L* — cewka z odprowadzeniami po 100 zwojów (0,1 Henry); *mA* — miliampermierz, który zwykle podczas pracy wykazywał 55 mA; podczas badań z płytką trzecią o długości 6 cm wykazywał 22 mA; *Kw* — oscylator kwarcowy.

Płytka kwarcowa, umieszczona między dwiema blaszanemi okładkami kondensatorka, związanemi nicią, była zawieszona na cienkich miedzianych drucikach (długości 43 cm), które służyły jednocześnie jako przewodniki, doprowadzające elektryczność do okładek kondensatora (rys. 5). W pewnej odległości od oscylatora widzimy na rys. 5 ekran, który może się przesuwać wzdłuż rowka zaopatrzonego w podziałkę, pozwalającą określić jego położenie z dokładnością do 0,1 mm. Tuż za oscylatorem kwarcowym znajduje się skala II, na tle której można było oglądać oscylator przez lunetkę, umieszczoną w odległości około 130 cm.



Rys. 5.

Przystępując do badania, regulowałem śrubami tak (rys. 5), żeby ścianka czołowa płytki schodziła się z jedną z kresek skali II, a następnie określałem punkt zerowy, czyli takie położenie ekranu na skali I (poziomej), przy którem ekran stykał się z płytką. Oscylator pobudzałem do drgań, zmieniając odpowiednio pojemność kondensatora obrotowego. Istnienie drgań stwierdzałem przy pomocy iskrzenia się, które występowało między okładkami kondensatora oraz powierzchnią płytki. Każdorazowemu przerwaniu się drgań oscylatora towarzyszył dźwięk (podobny do jęku) [1], wydawany przez okładki powietrznego kondensatora.

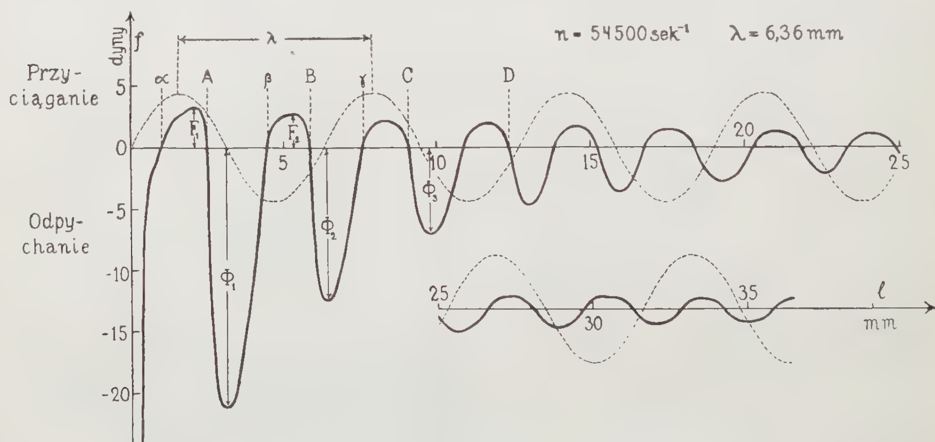
Przy niektórych położeniach ekranu krótkie pobudzenie do drgań powodowało gwałtowne odepchnięcie kryształu od ekranu nieraz na

[1]) Cady podał metodę wykrywania drgań płytek piezoelektrycznych za pomocą podobnego dźwięku słyszanego w obwodzie telefonicznym.

odległość przeszło 1 mm, przy innych znów położeniach płytka zbliżała się do ekranu. Kiedy trudno było zadecydować odrazu, czy zachodzi przyciąganie czy też odpychanie, pobudzano płytkę okresowo do drgań w odstępach czasu, zgodnych z okresem wahań na drucikach zawieszenia. Stosując powyższą metodę, wahający się kryształ można było unieruchomić. Znając ciężar płytki kwarcowej z kondensatorkiem, długość drucików zawieszenia (zazwyczaj 43 lub 23 cm) i wychylenie od punktu równowagi, można było badać zjawisko ilościowo.

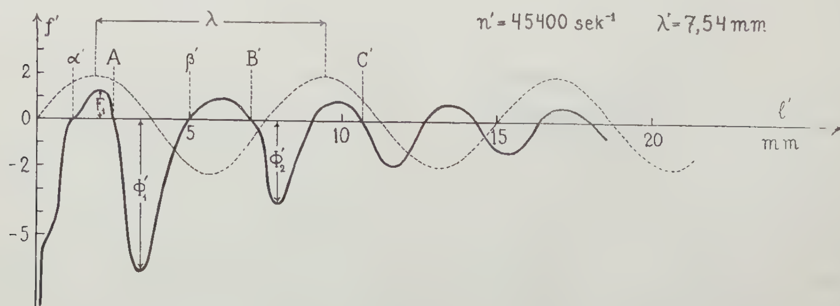
III. Uzyskane wyniki.

Rys. 6a przedstawia krzywą okresową, uzyskaną na podstawie badań z płytką kwarcową o długości 50 mm i częstości rezonancji



Rys. 6 a.

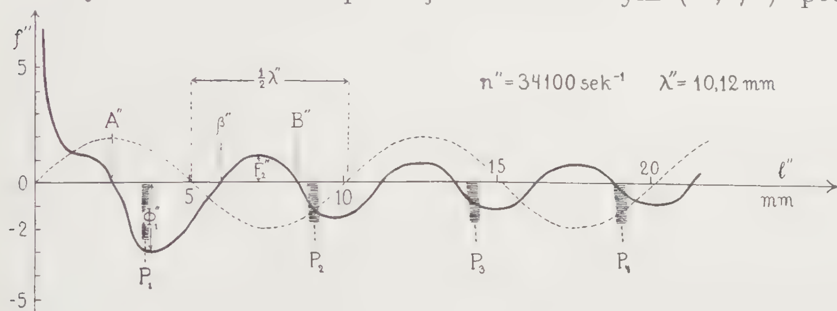
54 500 sek^{-1}; długość fali w powietrzu λ wynosiła 6,36 mm. Na osi odciętych odmierzono odległość l ekranu od płytki kwarcowej (wyrażoną w mm), na osi zaś rzędnych siłę f wyrażoną w dynach. Dla lepszej orjentacji została wykreślona sinusoida.



Rys. 6 b.

Na rys. 6b w układzie kreskowanym (l', f') podano krzywą uzyskaną dla płytki o długości 60 mm, o częstości rezonancji 45 400 sek^{-1}; $\lambda' = 7{,}54$ mm.

Na rys. 6c w układzie podwójnie kreskowanym (l'', f'') podano



Rys. 6 c.

krzywą, uzyskaną dla płytki o długości 80 mm, częstości rezonancji $n'' = 34\,100\ sek^{-1}$, $\lambda'' = 10{,}12$ mm.

Widzimy z wykresu (rys. 6a), że gdy $l = 0$, wtedy $|f| \infty 100$ dyn, przyczem $f < 0$, czyli, że występuje odpychanie; gdy l jest nieco większe od odcinka $O\alpha$, lecz mniejsze od OA, wtedy $f > 0$, czyli obserwujemy przeciąganie, gdy zaś l jest zawarte w przedziale $(OA, O\beta)$, występuje znów odpychanie i t. d. Przyciągania i odpychania można było jeszcze obserwować, gdy $l > 70$ mm.

Na rys. 6c, w odróżnieniu od tego, co mieliśmy dla pierwszej krzywej (rys. 6a), dla $l'' = 0$, $f'' > 0$ $(f'' \infty 70$ dyn).

Jeżeli przez F_i oznaczymy maksymalną wartość f w i-tem z kolei maximum, a przez Φ_i oznaczymy i-te z kolei f_{min}, to spostrzegamy, że stosunek $\frac{|\Phi_i''|}{|F_i''|}$ ze wzrostem l (oraz temsamem z wzrostem i) coraz bardziej maleje, dążąc do 1. Dla krzywej na rys. 6c stosunek $\frac{|\Phi_i''|}{|F_i'|}$ niewiele się różni od 1.

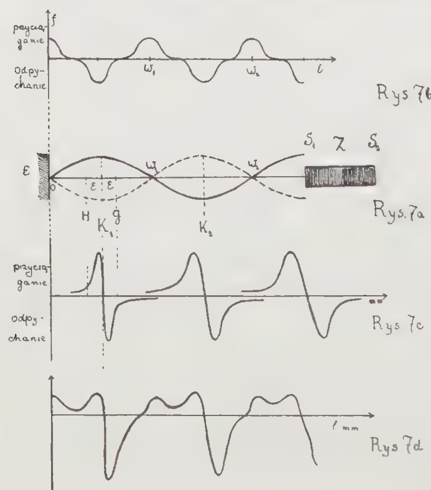
Pasma P_1, P_2, P_3... na rys. 6c oznaczają miejsca, w których najwyraźniej powstawały figury Kundta uzyskane w małej czworokątnej rurce ze szczelnie wchodzącym tłoczkiem.

IV. Częściowe wyjaśnienie.

Ażeby wyjaśnić działanie sił ponderomotorycznych na zawieszony kwarcowy oscylator piezoelektryczny, umieszczony przed odbijającym ekranem, należy oprzeć się na zjawisku Wooda i Loomisa (4 rodzaj sił pond.) W przypadku bowiem, kiedy fale między ekranem E a oscy-

latorem Z_1 wzajemnie się wzmacniają (rys. 7a), fala odbita wywiera pewien przeciętny nacisk na Z_1, powodując jego odpychanie się od E; gdy zaś fale „gaszą się", to w kierunku ekranu (od Z_1 do E) niema promieniowania (ultra-) akustycznego (a w każdym razie jest bardzo osłabione), rozchodzi się jednak w kierunku przeciwnym (od E do Z_1), zatem oscylator Z_1 jest popychany do ekranu (w kierunku od Z_1 do E). Odpowiednie przyciągania i odpychania oparte na powyższem rozumowaniu ilustruje rys. 7b.

Niewątpliwie prócz powyższego zjawiska występuje jeszcze zjawisko Dvořáka: słupek powietrza bowiem można uważać za ciało rezonujące przy pewnych częstościach. Kiedy ścianka S_1 zajmuje położenie K_1 (rys. 7a), słupek OK_1 rezonuje; gdy zaś zajmuje położenie H, słupek OH może rezonować przy częstościach wyższych od częst. drgań oscylat. n, czyli wtedy, zgodnie ze zjawiskiem Dvořáka (3 rodzaj sił pond.), mamy przyciąganie, słupek zaś OG rezonuje przy częstościach $n_G < n$, czyli w punkcie G występuje odpychanie, co ilustruje pierwsza krzywa na rys. 7c, zupełnie podobna do krzywej na rys. 1. Ponieważ słupek powietrza może jeszcze rezonować przy innych położeniach oscylatora, dlatego na rys. 7c mamy szereg innych krzywych (nieco mniej stromych).



Rys. 7b, a, c, d.

Wypadkową krzywych, przedstawionych na rys. 7b i 7c, jest krzywa, przedstawiona na rys. 7d.

Gdybyśmy uwzględnili jeszcze zmniejszanie się sił ponderomotorycznych wraz ze wzrostem l, otrzymalibyśmy krzywą, bardzo podobną do krzywych, otrzymanych drogą doświadczalną.

Na kształt krzywych, uzyskanych doświadczalnie (rys. 6a, b, c), wpływa jeszcze niewątpliwie:

1. Zmiana natężenia drgań oscylatora wraz ze zmianą odległości l (Hehlgans, Pielemeier).
2. Wydzielające się ciepło, które występuje podczas drgań ultraakustycznych (przypuszczalnie zmniejsza ono przyciąganie).
3. Okresowa zmiana częstości drgań w zależności od l[1]).

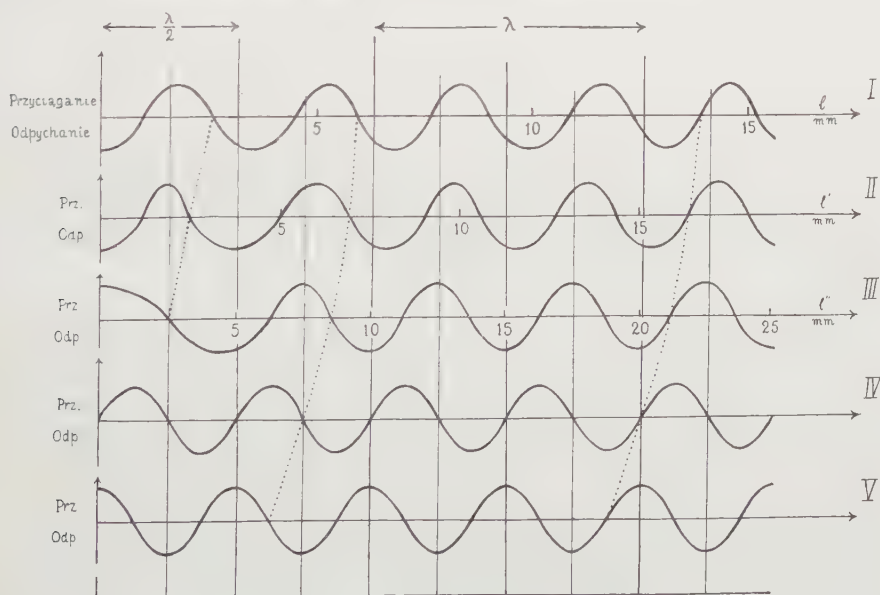
---

[1]) E. Grossmann i M. Wien, Phys. ZS. *32*, 377, 1931.

4. Wytwarzający się strumień powietrza, zwłaszcza przy małych l (najprawdopodobniej jest on główną przyczyną tego, że przy małych l na rys. 6a i 6b występuje odpychanie).
5. Zjawisko Schellbacha (leży w granicach błędów doświadczalnych).
6. Siły natury elektrycznej (w gr. błędów dośw.).
7. Zwiększona prędkość promieni ultraakustycznych w pobliżu oscylatora piezoelektrycznego[1]).

V. Dyskusja.

Na rys. 8 wykreślono szereg krzywych I—V, odpowiadających kolejno krzywym na rys. 6a, 6b, 6c, 7c i 7b, wskazujących jedynie miejsca



Rys. 8.

w których występuje przyciąganie, bądź też odpychanie (bez uwzględnienia ilościowej strony w zależności od l wyrażonej w λ.

Widzimy jak krzywe coraz bardziej się przesuwają na lewo wraz ze zmniejszeniem się częstości. Granicznem ich położeniem jest najprawdopodobniej krzywa, najbardziej zbliżona do krzywej IV, lecz nieco przesunięta na lewo.

---

[1]) Pan Tcheng Kao, Phys. Berichte, *13*, 1301, 1932.

Na krzywej IV przyciągania się zachodza w interwałach od $(k-1)\frac{\lambda}{4}$ do $k\frac{\lambda}{4}$ dla $k = 1, 3, 5, \ldots$, odpychania zaś dla $k = 2, 4, 6, \ldots$ Gdybyśmy uwzględnili przesuwanie się krzywych w prawo ze wzrostem częstości, można byłoby w przybliżeniu napisać, że w przedziałach od $(k-1)\frac{\lambda}{4}+\eta$ do $k\frac{\lambda}{4}+\eta$, gdzie η jest pewną funkcja częstości, przyciąganie występuje dla $k = 3, 5, 6, \ldots$, odpychanie zaś dla $k = 4, 6, 8, \ldots$; wartości na $k = 1, 2$ pominięto, ponieważ przy małych l występują znaczne odchylenia.

Ponieważ, jak wyżej było zaznaczone (str. 449, rys. 2), falę odbitą od ekranu można uważać za pochodzącą od innego źródła drgającego synchronicznie z pierwszem i mając na uwadze to, że promieniowanie zniekształca się w pobliżu oscylatora, a nie przy ekranie, można w przybliżeniu zaznaczyć, że dwa źródła akustyczne w interwałach od $(k-1)\frac{\lambda}{2}+\eta'$ do $k\frac{\lambda}{2}+\eta'$ $(\eta' = 2\eta)$, przyciągają się, gdy $k = 3, 5, 7, \ldots$, odpychają się zaś, gdy $k = 4, 6, 8, \ldots$; dla $k = 1, 2$ mamy znaczne odchylenia.

* * *

Zjawisko powstawania fal stojących oraz ich ,,gaszenia się" (zjawisko Wooda i Loomisa: czwarty rodzaj sił pond.) występuje tak samo w przypadku fal elektromagnetycznych, a w szczególności w optyce Zjawisko Dvořáka było również zaobserwowane przez Lebedewa przy zastosowaniu rezonatorów elektrycznych i magnetycznych[1]), a więc możemy przypuszczać, że dwa źródła fal elektromagnetycznych, a w szczególności świetlnych, o tej samej częstości, wzajemnie się przyciągają względnie się odpychają, w zależności od ich wzajemnej odległości.

* * *

Należałoby jeszcze zaznaczyć, że w toku pracy napotykano stale bardzo wielkie przeszkody natury finansowej z powodu nader skromnych środków, jakiemi rozporządza Zakład Fizyki Doświadczalnej U. P., dzięki czemu nie można było zbadać szeregu naogół nawet bardzo prostych zagadnień (np. wydzielające się ciepło i t. d.).

Poczuwam się do miłego obowiązku złożenia podziękowania P. Prof. Dr. A. Denizotowi za pomoc oraz cenne wskazówki podczas wykonywania pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dnia 9 listopada 1932.

[1]) P. Lebedew. Wied. Ann. *52*, 609, 1894.

Włodzimierz Ścisłowski.

Sur la conductibilité du sulfate mercurique comprimé. [1])

O przewodnictwie elektrycznem sprasowanego siarczanu rtęciowego.[2])

S t r e s z c z e n i e.

Badając własności elektryczne półprzewodników, skonstatowałem, że sprasowany proszek siarczanu rtęciowego ($HgSO_4$), umieszczony między elektrodą cynkową z jednej a platynową z drugiej strony, posiada przewodnictwo asymetryczne: prąd elektryczny, przechodzący przez układ tego rodzaju, jest o wiele silniejszy, gdy elektroda cynkowa jest połączona z biegunem ujemnym baterji. Natężenie prądu, przechodzącego przez układ przy stałej różnicy potencjałów jest naogół zmienne w czasie, lecz już po 5—6 minutach prawie się ustala, przyczem po dłuższem przechodzeniu prądu na elektrodach pojawiają się ślady elektrolizy, co wskazuje, że przewodnictwo przynajmniej częściowo jest natury elektrolitycznej.

Celem bliższego poznania charakteru zjawiska zbadałem zależność natężenia prądu od czasu, najpierw dla układu symetrycznego $Pt\ HgSO_4\ Pt$. Półprzewodnik umieściłem między elektrodami platynowemi, do których przykładałem naprzemian na przeciąg pięciu minut napięcie stałe 10 V (rys. 1); natężenie prądu mierzyłem czułym miliamperomierzem. Wyniki są podane na wykresie (rys. 2), z którego widzimy, że przewodnictwo układu nie wykazuje asymetrji. Następnie powtórzyłem podobne pomiary dla przypadku, gdy jedna elektroda była cynkowa, a druga platynowa. Zależność wypadła teraz inna i jest podana na rys. 3,

[1]) Travail présenté au VI-e Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie en octobre 1932.

[2]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

przyczem górne krzywe odpowiadają prądowi płynącemu od cynku do półprzewodnika. Jak widzimy, układ wykazuje wybitne przewodnictwo asymetryczne.

W dalszym ciągu zbadałem zależność natężenia ostatecznego prądu od przyłożonego napięcia dla układu *Zn* $HgSO_4$ | *Pt*. Wyniki są podane na wykresie (rys. 4); krzywa dolna odpowiada prądowi, płynącemu od cynku do półprzewodnika, krzywa górna — prądowi o kierunku przeciwnym.

Celem zbadania oporu poszczególnych części półprzewodnika w zależności od przyłożonego napięcia i rodzaju elektrod, przeprowadziłem pomiary rozkładu potencjału w półprzewodniku metodą sond. W półprzewodniku zostały umieszczone w równej odległości od siebie cztery sondy metalowe (rys. 5); prąd przechodził przez półprzewodnik stale w tym samym kierunku; elektroda ujemna była stale platynowa, elektroda dodatnia była początkowo platynowa, następnie cynkowa. Natężenie prądu, przechodzącego przez układ, mierzyłem miliamperomierzem; po ustaleniu się prądu, wyznaczałem potencjały sond elektrostatycznie przy pomocy elektrometru. Wyniki otrzymane dla szeregu napięć są podane na wykresach: rys. 6 odpowiada układowi *Pt* $HgSO_4$ *Pt*, rys. 7 — układowi *Zn* $HgSO_4$ | *Pt*. Obliczony z tych danych opór środkowej części półprzewodnika był w obu przypadkach niezależny od przyłożonego napięcia. Opór (średni) części półprzewodnika, sąsiadującej z elektrodą platynową, przy małych napięciach był dość znaczny, lecz w miarę wzrostu napięcia malał, dążąc widocznie do wartości oporu w części środkowej. Natomiast opór części półprzewodnika, sąsiadującej z elektrodą cynkową, rósł w miarę podwyższania napięcia, osięgając przy większych napięciach wartość mniejwięcej stałą, przewyższającą blisko 50-krotnie wartość oporu w części środkowej. Gdy prąd płynął przez układ *Zn* $HgSO_2$ | *Pt* od platyny do cynku, charakterystyczny spadek potencjału przy elektrodzie cynkowej znikał i rozkład potencjału był podobny do podanego na rys. 6.

Zostało w ten sposób stwierdzone, że podczas przechodzenia prądu elektrycznego przez układ *Zn* $HgSO_4$ | *Pt* w kierunku od cynku do siarczanu rtęciowego, przy powierzchni styku cynku i półprzewodnika powstaje warstewka zaporowa, która natomiast nie wytwarza się, gdy prąd przepływa w kierunku przeciwnym, co staje się przyczyną asymetrycznego przewodnictwa układu.

Publikacja niniejsza nosi charakter notatki tymczasowej; dalsze badania są w toku.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 10 listopada 1932.

En examinant le passage du courant électrique dans des semi-conducteurs, j'ai constaté que la poudre comprimée de sulfate mercurique, placée entre l'électrode de zinc d'un côté et celle de platine de l'autre, possède une conductibilité asymétrique: le courant qui passait du zinc au sulfate mercurique était beaucoup plus faible que le courant de direction opposée.

Pour les expériences j'ai employé le sulfate mercurique chimiquement pur ($HgSO_4$) de chez Merck en poudre, dont j'ai formé, sous une haute pression, une pastille en forme de disque d'un diamètre de 12 mm et d'une hauteur de 7—8 mm.

Lorsqu'on place la substance ainsi formée entre les électrodes métalliques, auxquelles est appliquée une tension de quelques dizaines de volts, par le semi-conducteur passe un courant électrique de l'ordre de 10^{-3} Amp., dont l'intensité est en général variable dans le temps, mais après 5—6 minutes elle se stabilise prespue complètement; cependant l'intensité du courant définitif n'est pas proportionnelle à la tension appliquée: après un passage prolongé du courant par le semi-conducteur ont apparu sur les électrodes métalliques les traces des produits de l'électrolyse (la cathode s'est amalgamée), ce qui démontre que la conductibilité est, au moins partiellement, de nature électrolytique.

Lors d'application des tensions plus hautes sur les électrodes, l'intensité du courant augmente et, en conséquence, augmente aussi la quantité des produits de l'électrolyse; en même temps le semi-conducteur se chauffe de plus en plus, ce qui complique le phénomène étudié. Après la suppression de la tension et la connexion à court circuit des électrodes, le système est traversé par le courant électrique de direction opposée, comme cela s'observe en général dans des diélectriques solides.

Dans le but d'un examen plus approfondi de la conductibilité asymétrique, j'ai procédé à une série de mesures aux tensions sur les électrodes ne dépassant pas 30 volts.

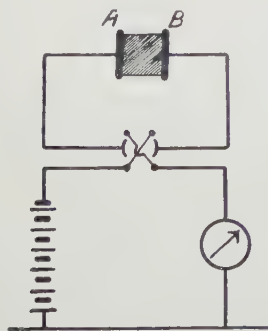


Fig. 1.

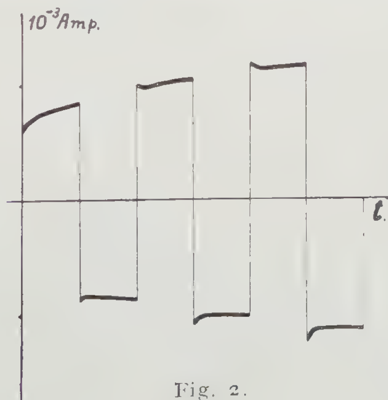


Fig. 2.

En premier lieu j'ai examiné la dépendance de l'intensité du courant du temps pour un dispositif symétrique. J'ai placé le semi-conducteur comprimé ($HgSO_4$) entre les électrodes de platine A et B (fig. 1), auxquelles j'appliquais alternativement pendant cinq minutes la tension de 10 V; l'intensité du courant traversant le circuit je mesurais à l'aide d'un milliampèremètre sensible.

Les résultats obtenus sont réprésentés sur la fig. 2.

Comme il était à prévoir, la conductibilité n'a pas présenté d'asymétrie. L'augmentation progressive de l'intensité du courant que nous observons ici peut être expliquée par l'accroissement de la température du semi-conducteur. Je dois faire remarquer que durant plusieurs premières secondes le courant change assez rapidement ce qui ne m'a pas permis de noter exactement les indications des milliampèremètres; étant donné que je ne possédais pas d'appareil pour un enregistrement rapide des courants, je me suis borné à faire chaque fois la lecture de l'intensité cinq secondes après l'application de la tension. Par conséquent, ces courbes ne donnent pas la valeur de l'intensité du courant au moment initial.

Lorsque 'jai répété les mêmes mesures en employant d'un côté l'électrode de zinc el de l'autre celle de platine, la dépendance du courant du temps a été différente et est donnée sur la fig. 3, où les parties supérieures des courbes correspondent au courant passant du zinc au sulfate mercurique et les parties inférieures — au courant passant dans la direction opposée.

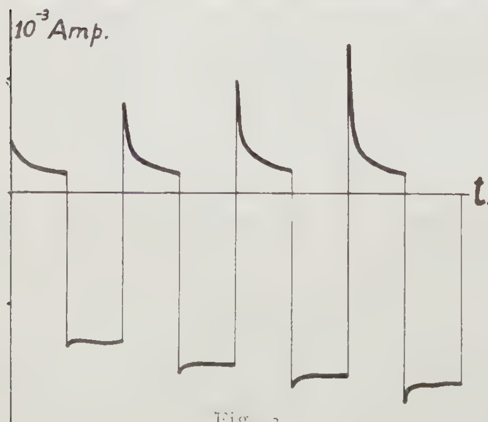


Fig. 3.

Comme nous le voyons, le système zinc — sulfate mercurique — platine présente une conductibilité asymétrique remarquable; l'intensité du courant passant du zinc au semi-conducteur diminue avec le temps et constitue, au bout de cinq minutes, environ 10 % de l'intensité du courant passant dans la direction opposée.

Dans la suite, j'ai examiné, pour les deux directions du courant, la dépendance de l'intensité définitive du courant de la tension appliquée. Les résultats sont indiqués sur la fig. 4, la courbe inférieure correspondant au courant passant du zinc au semi-conducteur, la courbe supérieure — au courant opposé. Comme nous le voyons, les deux courbes ont, dans cet intervalle des tensions, un parcours très régulier.

Dans le but d'examiner la résistance des différentes parties du semiconducteur en dépendance de la tension appliquée et de la nature des électrodes, j'ai procédé à des mesures de la distribution du potentiel à son intérieur à l'aide de sondes. Dans ce but, dans les coupes transversales du semiconducteur, ont été placées, à distances égales, quatre sondes faites de fils fins (fig. 5) ayant la forme indiquée sur la figure.

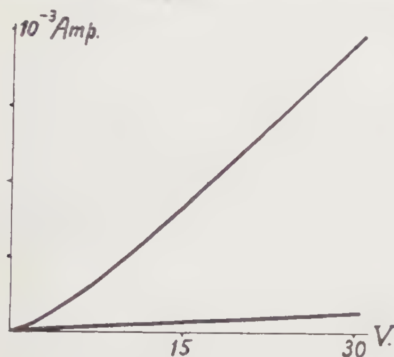


Fig. 4.

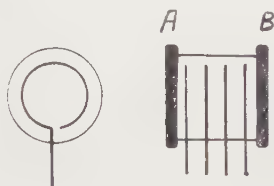


Fig. 5.

J'ai mesuré de même qu'auparavant l'intensité du courant traversant le système à l'aide d'un milliampèremètre sensible; après la stabilisation du courant, je déterminais les potentiels des différentes sondes électrostatiquement à l'aide d'un électromètre. J'ai procédé à cette expérience de cette façon que l'électrode *B* était toujours de platine, tandis que je changeais l'électrode *A*; j'appliquais successivement aux électrodes les tensions de 5, 10, 20 et 30 volts et le courant passait toujours dans la même direction de *A* à *B*.

J'exécutai jusqu'ici deux séries de mesures: une série — avec l'électrode *A* de platine, l'autre — de zinc.

Dans le premier cas, les résultats sont indiqués dans la fig. 6.

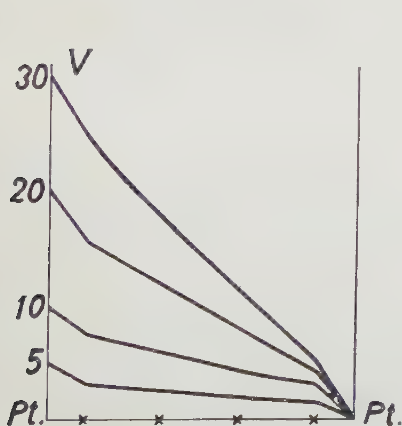


Fig. 6.

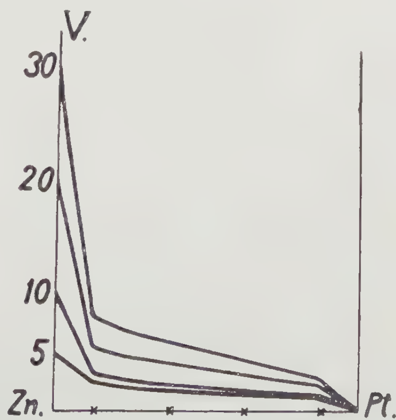


Fig. 7.

Nous voyons que dans le voisinage des électrodes de platine se produisent des baisses du potentiel assez fortes; la distribution du potentiel dans le semi-conducteur lors des tensions faibles aux électrodes est inégale, mais à mesure de l'augmentation de la tension, cette distribution devient de plus en plus uniforme.

Lorsque j'ai répété les mesures de la répartition du potentiel en employant l'électrode *A* de zinc, j'ai obtenu des résultats différents qu'illustre la figure 7.

Nous voyons que la baisse du potentiel près de l'électrode de zinc s'accroît fortement lorsque la tension sur les électrodes augmente; à la tension de 30 volts elle comporte environ 22 volts.

Connaissant l'intensité du courant traversant le système, ainsi que les potentiels des différentes sondes, j'ai pu calculer la résistance ohmique (une moyenne se rapportant à l'unité d'épaisseur) des différentes parties du semi-conducteur.

Il a été constaté que la résistance au milieu du semi-conducteur, calculée de cette façon, est, dans les limites des erreurs, constante, indépendante de la tension appliquée, c'est-à-dire que dans cette partie la loi d'Ohm est verifiée.

La résistance moyenne de la partie du semi-conducteur voisinant avec l'électrode *A* de platine dépend de la valeur de la tension appliquée: notamment, lorsque la tension sur les électrodes est égale à 5 volts, cette résistance dépasse environ cinq fois la valeur de la résistance dans la partie médiane, mais, à mesure de l'accroissement de la tension, elle diminue, tendant évidemment, aux hautes tensions, à la valeur de la résistance de la partie médiane. Par contre, la résistance moyenne du semi-conducteur dans le voisinage de l'électrode *A* de zinc montre une toute autre dépendance de la tension appliquée (fig. 7). A la tension sur les électrodes égale à 5 volts, cette résistance dépasse environ 14 fois la valeur de la résistance dans la partie médiane; à l'augmentation de la tension sur les électrodes elle monte assez rapidement et à partir de 20 volts environ elle conserve à peu près une valeur constante dépassant de près de 50 fois la valeur de la résistance dans la partie médiane. Lorsque le courant passe dans la direction du sulfate mercurique au zinc, la répartition du potentiel dans le semi-conducteur est plus uniforme et ressemble à celle représentée sur la fig. 6.

Les données expérimentales sus-citées démontrent que, pendant le passage du courant dans le système $Zn | HgSO_4 | Pt$ dans la direction du zinc au sulfate mercurique, près de la surface de contact du zinc et du semi-conducteur se forme une petite couche spécifique de barrage d'une grande résistance, laquelle, au contraire, ne se forme pas lorsque

le courant passe dans la direction opposée. La formation de cette couche, de la nature de laquelle nous ne pouvons rien juger au moment donné, est la cause de l'asymétrie de la conductibilité du système étudié.

Cette note a un caractère provisoire et les recherches ultérieures sont en cours.

Je tiens à exprimer ici à M. le Professeur C. Białobrzeski, sous la direction duquel le présent travail a été exécuté, mes plus vifs remerciements pour ses conseils précieux, ainsi que pour sa bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Institut de Physique Théorique de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1932.

Tadeusz Malarski und Kazimierz Gostkowski.

Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrisierung des durch ein Kapillarrohr gepressten Wassers.

O wpływie elektrolitów na elektryzowanie się wody przepływającej przez szklaną kapilarę.

Streszczenie.

Już w r. 1925 wykonał jeden z nas (Malarski) doświadczenia nad wpływem elektrolitów na elektryzowanie się wody przy rozpylaniu. Stosowano wówczas aparaturę, jakiej używał przedtem C. Christiansen, do której wprowadzono pewną istotną zmianę (p. odnośnik na str. 466). Doświadczenia, opisane w tej pracy, podjęte zostały w celu uzyskania dalszego materjału doświadczalnego w tej grupie zjawisk. Metoda wykonywania pomiarów, opisana w tej rozprawie, prowadzi do podobnych rezultatów, jakie otrzymano dla zależności potencjału elektrokinetycznego (ζ) od koncentracji (C) roztworów różnych elektrolitów, przy pomiarach wielkości (ζ) innemi sposobami. Uderzająca jest regularność krzywych, które tu otrzymano. Tłumaczy się to tem, że pracowano przy zachowaniu wszelkich potrzebnych ostrożności. Opierając się na tych doświadczeniach, otrzymano też pewne rezultaty, które wskazują drogę, prowadzącą do ustalenia funkcjonalnych związków pomiędzy pewnemi wielkościami, występującemi w teorji t. zw. podwójnych warstw elektrycznych, np. między potencjałem elektrokinetycznym i koncentracją, między potencjałem elektrokinetycznym i przewodnictwem równoważnikowem stosowanych elektrolitów itd.

III. Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 13 listopada 1932.

§ 1. Einleitung.

In Untersuchungen, die einer von uns (Malarski) schon im Jahre 1925 ausgeführt hat [1]), wurde festgestellt, dass das Wasser und die wässerigen Lösungen einiger Elektrolyte reproduzierbare Effekte liefern, wenn eine Abänderung in Christiansens Apparatur eingeführt [2]) und bei Herstellung und Aufbewahrung des destillierten Wassers spezielle Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Elektrisierung der Platinplatte (auf welche die zerstäubte Flüssigkeit auffiel) von der Konzentration verschiedener Elektrolyte weist auf einen sehr weitgehenden Parallelismus mit der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials ebenfalls von der Konzentration hin. So z. B. wurden bei Untersuchung der Elektrolyte KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ Kurven erhalten, die sehr deutlich den Einfluss der Kationenwertigkeit auf den Verlauf des Plattenpotentials mit wachsender Konzentration des zugesetzten Elektrolyts zeigen [3]). Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Säuren HCl und H_2SO_4, und der Elektrolyte $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$ und $Al_2(SO_4)_3$, zeigte es sich, dass schon sehr kleine Mengen der genannten Elektrolyte — dem reinsten Wasser zugesetzt — eine sehr starke Erniedrigung des Plattenpotentials und bald dessen Zeichenumkehr und weitere Veränderung in entgegengesetzter Richtung verursachen. Wichtig sind auch die Ergebnisse, welche den Charakter der erhaltenen Kurven an und für sich betreffen. Diese Kurven zeigen nämlich einen sehr ähnlichen Verlauf wie die (ζC)-Kurven für die elektrokinetischen Vorgänge. So z. B. sind die in diesen Untersuchungen erhaltenen Kurven für $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ den (ζC)-Kurven, welche Powis [4]) in seinen Messungen über die Einwirkung des $ThCl_4$ auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Öltröpfen im Wasser fand, ähnlich. Ausser den angeführten, wurden auch andere Elektrolyte untersucht und alle ergaben Kurven von ähnlichem Charakter, wie sie bei elektrokinetischen Erscheinungen festgestellt werden.

---

[1]) Vorgestellt auf der Sitzung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft in Lwów, am 5. November 1925. Bis jetzt nicht veröffentlicht.

[2]) Siehe C. Christiansen, Ann. d. Phys. (IV), *40*, 107, 233, 1913; *51*, 530, 1916; *59*, 95, 1919 und H. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, Seite 383. Diese Abänderung beruht darauf, dass die Platinplatte — auf welche die zerstäubte Flüssigkeit fällt — mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometres, und das Wasser im Gefäss, aus welchem es zerstäubt wird, wie auch das andere Quadrantenpaar des Elektrometers mit der Erde verbunden wird.

[3]) was — wie das H. Freundlich, Kapillarchemie 1923, Seite 385, hervorhebt — in C. Christiansens Experimenten nicht deutlich zu bemerken war.

[4]) Siehe z. B. H. Freundlich, ebenda, Seite 350, Fig. 49.

Aus dem Gesagten und aus vielen Befunden, die hier wegen Platzmangel nicht besprochen werden können, geht deutlich die engste Verwandtschaft der Elektrisierung der Flüssigkeiten beim Zerstäuben mit den elektrokinetischen Vorgängen hervor, was mit H. Freundlichs Vermutung in vollem Einklang steht [1]).

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen sind zur Erhaltung eines weiteren experimentellen Materials vorgenommen worden. Sie wurden so ausgeführt, dass man das reine bzw. mit bestimmten wachsenden Mengen des Elektrolyts versetzte Wasser durch eine Glaskapillare (die an der dem Behälter zugekehrten Seite eine geerdete Platinelektrode besass) unter bestimmten Druck presste. Ein kompakter Flüssigkeitsstrom, der aus der Kapillare heraustrat, fiel auf eine gut isolierte Platinplatte, die mit dem Dolezalek-Elektrometer in leitender Verbindung stand [2]).

In den ersten, einleitenden Versuchen, wurde der Einfluss des Abstandes der Platinplatte von dem Ende der Kapillaröffnung, aus welcher der Flüssigkeitsstrom heraustrat, auf den Elektrometerausschlag (bei derselben Durchströmungsgeschwindigkeit) geprüft. Es zeigte sich, dass das Nähern der Platinplatte immer eine Vergrösserung des Elektrometerausschlags ergab, was in vollem Einklang mit den Ergebnissen von C. Zakrzewski [3]) steht. Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzuweisen, dass der in dieser Erscheinung beobachtete Elektrometerausschlag, von dem Helmholtzschen Strömungsstrom herrührt, welcher, wie bekannt, durch die Formel:

$$J = 2\,D\,\bar{u}\,(\varphi_i - \varphi_a) = 2\,D\,\bar{u}\,\zeta \text{ [4])} \qquad (1)$$

bestimmt ist, wo J den Strömungsstrom, D die Dielektrizitätskonstante, $\bar{u}$ die mittlere Durchströmungsgeschwindigkeit durch das Kapillarrohr und ζ das sogenannte *elektrokinetische Potential* bedeutet, wenn φ_i das elektrische Potential im Innern der Flüssigkeit, φ_a das Potential in den der Wand der Kapillare anliegenden noch beweglichen Flüssigkeitsschichten, ist.

[1]) Siehe H. Freundlich, loc. cit., Seite 384.

[2]) Den Ausschlag des Elektrometers, in Volt ausgedrückt, werden wir im Folgenden als V-Wert bezeichnen.

[3]) Siehe C. Zakrzewski, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1900, p. 224; Phys. Zeitschr. *2*, 146, 1901.

[4]) Siehe: H. Helmhotz Ges. Abh. Bd. *I*, Seite 896; M. Smoluchowski, Graetz Handbuch d. El. u. d. Magn. Bd. *II*, Lieferung 2, § 15 (21) oder Oeuvres de Marie Smoluchowski, Cracovie, Academie Polonaise des Sciences et des Lettres Bd. *III*; H. Freundlich, Kapillarchemie, 1923, S. 343.

§ 2. Apparatur und Ausführung der Messungen.

Die Apparatur [1]), mit welcher die folgenden Messungen ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 dargestellt. Das aus einem 5 l-Kolben, aus geschmolzenem Quarz, vermittels eines Hebers von demselben Material, entnommene Wasser wurde in einen 250 cm³-Kolben aus durchsichtigem Quarzglas hinübergeleitet. Dann wurde es in den Behälter *D* eingeführt und nach Schliessen des Hahns K_1, durch das Kapillarrohr *K* gepresst. Der kompakte Flüssigkeitsstrom fiel auf die, in der Entfernung von 8 cm vom Ende des Kapillarrohres befindliche, gut isolierte Platinplatte *Pt*. Diese Platte war in leitender Verbindung mit einem Quadrantenpaare des D o l e z a l e k-Elektrometers *E*. Parallel zu diesem Quadranten-

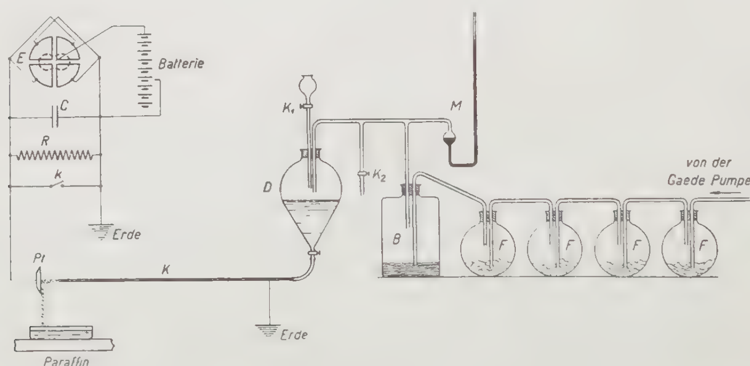


Fig. 1.

paare war ein, mit hohem Widerstande ($R = 0{,}005 \cdot 10^{10}$ Ohm) [2]) geshunteter Kondensator *C* von der Kapazität von 1 600 cm [3]) eingeschaltet. Die eine Belegung des Kondensators *C* und ein Ende des Widerstandes *R*, waren also mit dem einem Quadrantenpaare, die andere Belegung sammt dem zweiten Ende des Widerstandes *R*, mit dem zweiten Quadrantenpaare und der Erde verbunden. Die Kapillarröhre, die an den Behälter *D* (von ca. 1 Liter Volumen) angelötet war, besass in dessen Nähe eine innere geerdete Platinelektrode. Die Länge der Glasröhre betrug 116 cm und der innere Durchmesser 0,1032 cm. Im oberen Teile des Behälters *D* waren zwei Röhren in einem gewöhnlichen Pfropfen mit Picein luftdicht befestigt. Die eine (mit einem Hahn versehen), diente zum

---

[1]) Diese Apparatur hat einer von uns (M a l a r s k i) bei ausgiebiger Mithilfe des Herrn Assistenten der hiesigen Lehrkanzel A. S t a c h o w i c z hergestellt.

[2]) Der Wert dieses Shuntwiderstandes wurde aus der Entladungskurve des Elektrometers bestimmt.

[3]) Diese Kapazität hatte die Aufgabe, die Schwankungen der Elektrometernadel zu beseitigen.

Füllen des Behälters mit der zur Untersuchung verwendeten Flüssigkeit, durch die zweite wurde die zum Durchpressen der Flüssigkeit dienende komprimierte Luft aus einer Kapselpumpe von Gaede zugeführt. Vor dem Eintritt der Luft in den Behälter D wurde sie durch die 4 Flaschen F mit reinster Watte und dann durch eine Ballastflasche B, die zur Ausgleichung der Druckschwankungen diente, geleitet. An die Luftleitung war in der Nähe des Behälters D ein Quecksilbermanometer M angelötet. Die Einstellung der Druckhöhe geschah durch den Hahn K_2.

Im Zusammenhang mit dem vorhergesagten, schien es einem von uns (Malarski) von besonderem Interesse, zu prüfen, welcher Wert der Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ sich aus unseren Messungen ergeben wird, wenn die Platinplatte Pt in der Nähe des Kapillarrohrendes sich befindet. Bei einer Messung, die an einer speziell sorgfältig hergestellten Wasserportion und nach sehr sorgfältiger Reinigung des Kapilarrohres vorgenommen wurde, erhielten wir einen Wert von 5,7 Volt.

Mit unserem Werte $V = 5{,}7$ Volt, beträgt also der durch den oben angeführten Widerstand $R = 0{,}995\ 10^{10}$ Ohm fliessende Strom:

$$J = \frac{V}{R} = \frac{5\ 7}{0{,}995 . 10^{10}} \text{ Amp.} = 5{,}72 . 10^{-10} \text{ Amp.}$$

Wenn man den Wert der Potentialdifferenz $(\varphi_i - \varphi_a)$ in Volt erhalten will, muss man die letzte Formel in der Form:

$$\varphi_i - \varphi_a = \left(9 . 10^{11} . \frac{J_{Amp.}}{2\, D\, \bar{u}_{cm/sek}}\right) Volt,$$

ausdrücken. Nach Einsetzung der Werte: $J = 5{,}72 . 10^{-10}$ Amp., $D = 81$ und des in dieser Messung erhaltenen Wertes $\bar{u} = 93$ cm/sec., für die mittlere Durchströmungsgeschwindigkeit, bekommt man:

$$\zeta = \varphi_i - \varphi_a = 0{,}0342 \text{ Volt.}$$

Sehr auffallend ist die Übereinstimmung dieses Wertes mit den aus den Messungen des elektrokinetischen Potentials an anderen elektrokinetischen Erscheinungen erhaltenen Zahlenwerten[1]).

Wir hatten anfangs die Absicht, die Versuche mit einer Kapillare und einem Behälter D aus Quarzglas auszuführen. Aus finanziellen Gründen mussten wir uns leider mit der Kapillare und dem Behälter aus Glas begnügen. Das Wasser kam erst nach Einführung in den Behälter D in Berührung mit dem Glase und dieser Kontakt dauerte nur so lange, wie es die Messung verlangte (ca. 6 Minuten). Die Herstellung eines 5 l-Wasservorrats dauerte aber 2 Tage und mit dieser Menge konnte nur eine bestimmte Anzahl von Messungen (eine Tabelle der

---

[1]) Siehe H. Freundlich, loc. cit. Seite 330, Tabelle 78 und Seite 349, Tabelle 81.

Werte) ausgeführt werden. Da dies sehr zeitraubend war und es nicht so leicht ist, Wasserproben von genau demselben V-Wert zu erhalten, mussten wir uns mit solchen begnügen, deren V-Werte in gewissen Grenzen (die aus den Tabellen zu ersehen sind) schwankten.

Obwohl die in den Tabellen angegebenen Zahlen einer Entfernung von 8 cm der *Pt*-Platte von der Ausflussöffnung der Kapillare entsprechen, sind wir der Meinung, dass unsere Messungen einen Einblick in den Zusammenhang des elektrokinetischen Potentials und der Konzentration des betreffenden Elektrolyts gewähren.

Dass die $\frac{V}{R}$-Werte nicht den vollen Helmholtzschen Strömungsstrom ergeben, ist selbstverständlich. Erstens darum, weil die *Pt*-Platte, wegen des 8 cm langen Abstandes von der Ausflussöffnung, nicht den ganzen Strom übernimmt. Zweitens, weil bei der Zusammenstellung der Apparatur keine ausreichenden Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurden, um Abflussströme zu vermeiden, welche auch tatsächlich während der Versuche festgestellt wurden.

Trotzdem ist einer von uns (Malarski) der Meinung, dass die Annahme:

$$J = A . \frac{V}{R}, \tag{2}$$

wo A einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet, zulässig ist.

Bei dieser Annahme erhält man die Beziehung:

$$\zeta = \varphi_i - \varphi_a = \frac{A \frac{V}{R}}{2 D u} = \frac{A}{2 D R u} \cdot V,$$

oder

$$\zeta = B . V, \tag{3}$$

wo $B = \frac{A}{2DRu}$ eine von der Apparatur und den Versuchsbedingungen abhängige konstante Grösse ist.

§ 3. Untersuchungen über den Einfluss der Konzentration einiger Elektrolyte auf den V-Wert.

In den Tabellen haben wir die Ergebnisse[1]) betreffend die Einwirkung der Konzentration der Elektrolyte auf den V-Wert zusammengestellt. Da die Elektrisierung des Wassers beim Zerstäuben sich als sehr empfindlich gegen Verunreinigungen (vom unbekannten Ursprung) des benutzten Wassers erwies, wurde ausschliesslich mit den reinsten

---

[1]) Alle in den folgenden Tabellen dargestellten Messungen sind von Gostkowski ausgeführt.

Elektrolyten gearbeitet [1]). In den Tabellen sind in der ersten Vertikalreihe die Konzentrationswerte der Lösungen (des in jeder Tabelle angegebenen Elektrolyts) in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$ ausgedrückt, und in der zweiten die elektrometrisch in Volt gemessenen V-Werte angegeben. Um einen besseren Vergleich der Vorgänge zu erhalten, haben wir die in der zweiten Reihe angegebenen Werte auf einen beliebig angenommenen V-Wert des reinen Wassers umgerechnet (z. B. in der Tabelle I und II auf 4,50 Volt) und in der dritten Vertikalreihe zusammengestellt.

In den Diagrammen sind die V-Werte (aus der dritten Reihe) als Ordinaten und die der Konzentration entsprechenden Werte (wie sie in der ersten Vertikalreihe angegeben sind) als Abszissen angenommen.

a) *Einfluss der Elektrolyte:* $Th(NO_3)_4$, $Zr(NO_3)_4$, $Pb(NO_3)_2$ *und* KCl.

In den Tabellen I—IV haben wir die Einwirkung der Elektrolyte mit vier-, zwei- und einwertigem Kation und einwertigem Anion auf den

Tabelle I.

$Th(NO_3)_4 . 12H_2O$

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} . 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,40	+4,50
4,42	+2,81	+2,91
8,84	+0,88	+0,98
13,26	—0,99	—0,89
17,72	—1,09	—0,99
22,15	—1,59	—1,49
26,58	—1,70	—1,60
35,44	—1,53	—1,43
44,30	—1,48	—1,38
66,45	—1,53	—1,43
88,50	?	?
132,50	—1,01	—0,91
177,00	—0,99	—0,89
H_2O	—2,20	—2,10

Tabelle II.

$Zr(NO_3)_4 . 5H_2O$

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} . 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,68	+4,50
4,42	+3,71	+3,53
8,85	+2,67	+2,49
13,26	+0,54	+0,36
17,72	—1,23	—1,41
22,15	—1,69	—1,87
26,58	—1,81	—1,99
31,01	—1,86	—2,04
35,44	—1,86	—2,04
44,30	—1,75	—1,93
53,16	—1,68	—1,50
66,45	—1,63	—1,81
88,50	—1,40	—1,58
132,50	—1,16	—1,34
177,00	—0,99	—1,17
H_2O	—1,40	—1,58

[1]) Diese — da für unsere Zwecke die Reinheit der gewöhnlichen Kahlbaumschen Präparate nicht ausreichte — verdanken wir der Bereitwilligkeit des Professors der Chemischen Fakultät der hiesigen Technischen Hochschule Dr. W. Jakób, welchem wir an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

V-Wert zusammengestellt. In den Tabellen V und VI haben wir die Einwirkung der Elektrolyte mit dem *OH*-Ion und dem dreiwertigen $C_6H_5O_7$-Anion neben den einwertigen Kationen und in den Tabellen VII und VIII die Einwirkung der Säuren *HCl* und H_2SO_4 zusammengestellt.

Tabelle III.


$Pb(NO_3)_2$

C in $\frac{Mol}{cm^3} \cdot 10^{10}$	*V* in Volt	
0,00	+4,62	+4,50
8,85	+4,13	+4,01
17,70	+3,52	+3,40
26,55	+3,25	+3,13
44,25	+2,47	+2,35
88,50	+2,25	+2,13
177,00	+1,54	+1,42
354,00	+0,98	+0,86
H_2O	+4,38	+4,26

Tabelle IV.


KCl

C in $\frac{Mol}{cm^3} \cdot 10^{10}$	*V* in Volt	
0,00	+4,48	+4,50
17,70	+3,55	+3,57
35,44	+3,12	+3,14
53,16	+2,75	+2,77
88,50	+2,37	+2,39
177,00	+1,67	+1,69
354,00	+1,07	+1,09
709,00	+0,63	+0,65

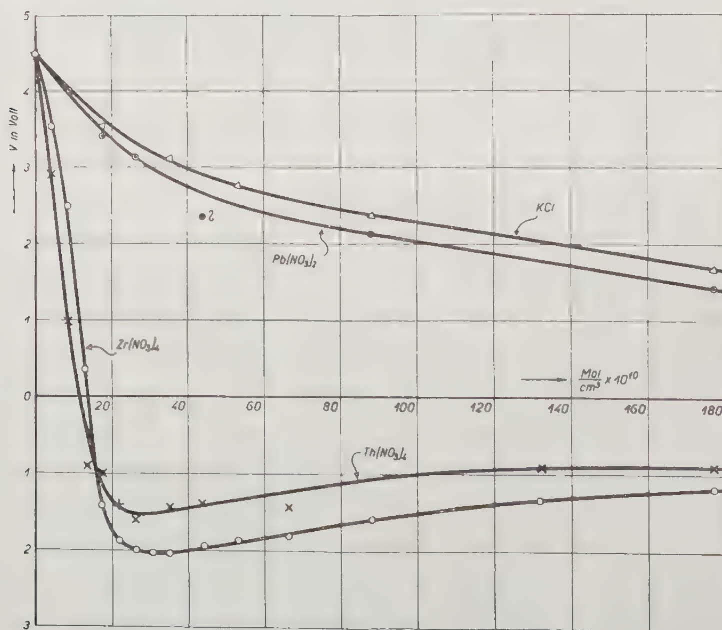


Fig. 2.

Tabelle V.
Na(OH) (Fixanal de Haën)

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	*V* in Volt	
0,00	+4,23	+4,00
1,77	+4,40	+4,17
3,54	+4,45	+4,23
5,31	+4,40	+4,17
8,85	+4,00	+3,77
12,40	+3,59	+3,36
17,70	+3,01	+2,78
35,40	+1,57	+1,34
53,10	+0,99	+0,76
88,50	+0,66	+0,43
177,00	+0,54	+0,31
354,00	+0,26	+0,03
709,00	+0,30	+0,07

Tabelle VI.
K—Zitrat

C in $\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \cdot 10^{10}$	*V* in Volt	
0,0	+4,01	+4,00
5,9	+3,95	+3,94
11,8	+4,38	+4,37
17,7	+4,32	+4,31
29,5	+4,06	+4,05
59,0	+3,53	+3,52
118,0	+2,58	+2,57
177,0	+2,20	+2,19
236,0	+1,78	+1,77
H_2O	+4,59	+4,58

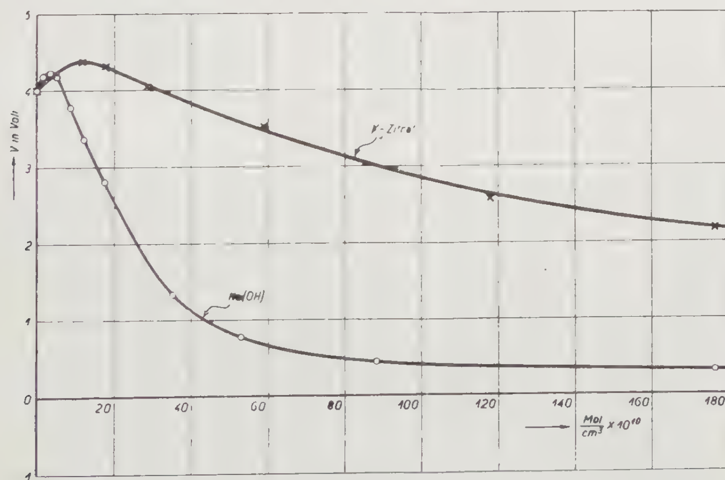


Fig. 3.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass die in unsereren Versuchen erhaltenen (*VC*)-Werte sich zeichnerisch zu sehr regulären Kurven vereinigen lassen. Nach der von uns im § 2 gemachten Annahme (2) sollten also die (ζC)-Kurven einen ähnlichen Verlauf besitzen. Die Angaben, die den Vergleich unserer Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Forscher ermöglichen, sind z. B. in Freundlichs Kapillarchemie

Tabelle VII.
HCl (Fixanal de Haën)

C in $\frac{Mol}{cm^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,32	+4,30
1,77	+3,53	+3,51
3,54	+3,07	+3,05
5,31	+2,11	+2,09
8,85	+1,94	+1,92
17,70	+0,87	+0,85
35,40	+0,64	+0,62
53,10	+0,36	+0,34
88,50	+0,19	+0,17
177,00	—0,19	—0,17
354,00	?	?
708,00	—0,24	—0,22

Tabelle VIII.
H_2SO_4 (Fixanal de Haën)

C in $\frac{Mol}{cm^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,00	+4,28	+4,30
0,88	+3,75	+3,77
1,77	+3,19	+3,21
2,65	+2,64	+2,66
4,24	+1,64	+1,66
6,19	+1,15	+1,17
8,85	+0,44	+0,46
17,70	+0,33	+0,35
44,25	0,00	0,02
88,50	—0,23	—0,21
177,00	—0,23	—0,21
354,00	—0,23	—0,21
H_2O	+4,28	+4,30

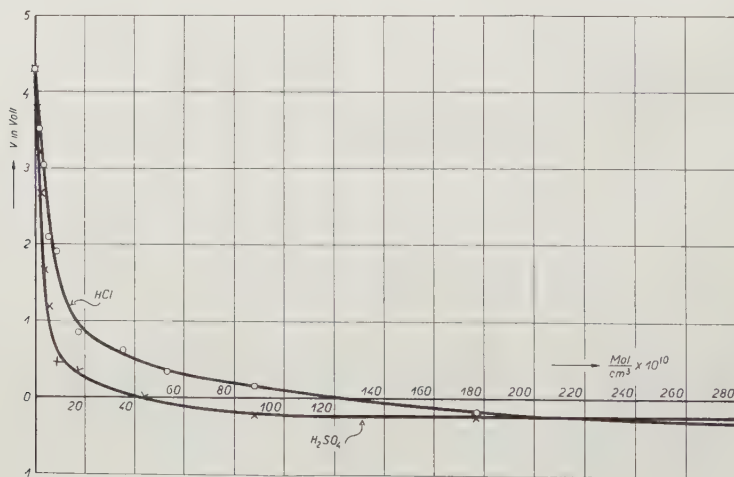


Fig. 4.

S. 350, Fig. 49, S. 351, Fig. 50 und in den von Smoluchowski in Graetz Handbuch loc. cit. § 61 angegebenen Beispielen zu finden. Wie ersichtlich, zeigen unsere (VC)-Kurven in einzelnen Fällen (im allgemeinen) denselben Verlauf, wie die von anderen Forschern erhaltenen (ζC)-Kurven. Wenn dies nicht in allen Fällen zutrifft, so ist es

nicht wunderlich, denn die Ergebnisse anderer Forscher sind auch voneinander verschieden [1]).

In Fällen aber, wo wir es mit Elektrolyten von mehrwertigen Kationen neben einwertigen Anionen zu tun haben, wie z. B. $Th(NO_3)_4$, $Zr(NO_3)_4$ bei uns und $Th\ Cl_4$ bei Powis, erhalten wir volle Übereinstimmung. Dieser Umstand und der von uns im § 2 berechnete Wert von $\zeta = 0{,}0342$ Volt verstärkt uns in der Meinung, dass unsere Annahme (2) sich als zulässig erweisen wird [2]).

Sehr wichtig erscheint uns die Tatsache, dass die (ζC)-Kurven für $Th(NO_3)_4$, $Zr(NO_3)_4$ und $ThCl_4$ ein Minimum und die (ζC)-Kurven für ($NaOH$) und K-Zitrat ein Maximum aufweisen [3]). Dies weist — nach unserer Meinung — darauf hin, dass eine Wand, welche durchschnittlich ein negatives Potential hat [4]), von solcher Beschaffenheit ist, dass sie neben den überschüssigen negativen Oberflächenelementen auch positive besitzt.

Bei Elektrolyten mit H- oder mehrwertigen Kationen und einwertigen Anionen (im allgemeinen mit Anionen von niedrigerer Wertigkeit) überwiegt die Wirkung der negativen Oberflächenelemente und so kommt es zur Erniedrigung, dann zur Umkehrung usw. des ζ-Wertes. Bei den Elektrolyten mit OH- oder mehrwertigen Anionen und einwertigen Kationen (im allgemeinen mit Kationen von niedrigerer Wertigkeit) überwiegt die Wirkung der positiven Oberflächenelemente. So kommt es zum Anwachsen des ζ-Wertes.

In beiden Fällen äussert sich eine eigene Art von Sättigung der Wand durch die Ionen des einen oder anderen Vorzeichens. Diese sollte den Stellen der Minima oder Maxima der Kurven entsprechen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dem Zustande der Sättigung der Wand mit den OH-Ionen der Zustand der höchsten Stabilität der Kolloidteilchen entspricht.

Es ist gewiss nicht ohne Bedeutung, dass wässerige Lösungen der Elektrolyte mit mehrwertigen Kationen (Al, Th, Zr) durch eine Kapillare geleitet, eine an deren Wand äusserst festhaftende Adsorptionsschicht

[1]) Nach unserer, bei den früheren und hier beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrung, muss die Ursache der Nichtübereinstimmung von Ergebnissen verschiedener Forscher in nicht genügender Sorgfalt beim Herstellen des destillierten Wassers, in den — wenn auch geringsten — Verunreinigungen der chemischen Präparate, etc., wie auch in der Methode der Untersuchung liegen.

[2]) Die Versuche, welche die Aufgabe haben, diese Ansicht zu begründen, sind schon im Gange.

[3]) Unsere (VC)—Kurven betrachten wir, was den Verlauf anbelangt, als gleichgeltend mit den (ζC)—Kurven.

[4]) Bei einer positiven Wand sollte das Umgekehrte stattfinden.

zurücklassen. Wenn z. B. beim Durchströmen der wässerigen $Th(NO_3)_4$-, $Zr(NO_3)_4$- oder $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen das Elektrometer einen durchaus verschiedenen Ausschlag als bei reinem Wasser zeigte, war es nachher fast unmöglich, den anfänglichen V-Wasserwert zu bekommen, wenn man durch die so verunreinigte [1]) Kapillare reines Wasser presste. Man konnte viele Liter reinsten Wassers zur Reinigung der Kapillare verbrauchen und der anfängliche V-Wasserwert stellte sich nicht ein. Erst die Benutzung der wässerigen (am besten heissen) HCl-Lösung beseitigte die Verunreinigung. Nach Durchlassen dieser Lösung ergaben schon zwei oder drei Wasserportionen den anfänglichen V-Wasserwert.

§ 4. Versuch mit $Th(NO_3)_4$ und $NaOH$. Versuch mit $LiNO_3$.

Um den Vorgang des Adsorptionsprozesses der Ionen durch die Wand weiter zu prüfen, haben wir folgenden Versuch ausgeführt:

Bei einem solchen Grade der Reinheit der Glaskapillare und des Wassers, dass das Elektrometer den V-Wert von 4,11 Volt zeigte, wurde durch die Kapillare eine wässerige $Th(NO_3)_4$-Lösung von der Konzentration $26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$ hindurchgeleitet. Bei dieser Konzentration ergab das Elektrometer einen maximalen negativen V-Wert (= —1,62 Volt). Nachher wurde durch die Kapillare eine wässerige $NaOH$-Lösung von der Konzentration $17{,}7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$ gepresst und wiederum der Elektrometerausschlag abgelesen. Dann wurde durch die Kapillare reines Wasser geleitet und der Elektrometerausschlag abgelesen. Darauf wurde wiederum $Th(NO_3)_4$-Lösung $\left(26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right)$ und dann $NaOH$-Lösung aber von grösserer Konzentration $\left(35{,}4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right)$ als vorher, durch die Kapillare gepresst usw., wie in der Tabelle IX angegeben ist.

Die vollgezogene Kurve, Fig. 4, wurde derart erhalten, dass die diese Kurve bestimmenden Punkte den Stellen 2, 3, 9, 12 und 15 der Tabelle IX entsprechen. Als Ausgangspunkt wurde der der 2. Stelle entsprechenden V-Wert angenommen.

Sehr bemerkenswert ist der Verlauf der in der Fig 5. dargestellten Kurve, welche der (VC)-Kurve für $Th(NO_3)_4$ in der Fig. 2 sehr ähnlich ist, allerdings in umgekehrter Lage. Es macht den Eindruck, dass verschieden konzentrierte $NaOH$-Lösungen auf eine Kapillare mit positiver (thorierter) Wand ihre Wirkung ausüben.

---

[1]) Im folgenden werden wir die erwähnte Adsorptionsschicht kurz „Verunreinigung" nennen.

Tabelle IX.

Wässerige Lösungen von $Th(NO_3)_4$ und $NaOH$.

1.	Reines Wasser	+4,11 Volt
2.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,62 ,,
3.	$17{,}7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,61 ,,
4.	Reines Wasser	—0,89 ,,
5.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,62 ,,
6.	$35{,}4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,95 ,,
7.	Reines Wasser	? ,,
8.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,62 ,,
9.	$53{,}1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+1,05 ,,
10.	Reines Wasser	—0,89 ,,
11.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,56 ,,
12.	$106{,}0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,89 ,,
13.	Reines Wasser	—0,89 ,,
14.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,67 ,,
15.	$266{,}0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } NaOH}{\text{cm}^3}$	+0,45 ,,
16.	Reines Wasser	—0,78 ,,
17.	$26{,}5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol } Th(NO_3)_4}{\text{cm}^3}$	—1,56 ,,

Sehr lehrreich sind auch die erhaltenen *V*-Werte, die sich an den Stellen 2, 5, 8, 11, 14, 17 und 4, 10, 13 der Tabelle IX befinden.

Diese Ergebnisse zeigen sehr deutlich, welchen Einfluss die Vorgeschichte der Wand (der Kapillarröhre, des Kolloidteilchens) auf ihre Eigenschaften haben kann.

Da wir uns aber bisher vorwiegend mit den Einflüssen der mehrwertigen Kationen bzw. Anionen beschäftigt haben, wollen wir hier noch ein Beispiel angeben, welches zeigt, dass auch einwertige Ionen die Ursache unerwarteter Schwierigkeiten bei Versuchen und der Störung der Messungsergebnisse sein können.

Wir weisen hier auf den speziellen Versuch mit $LiNO_3$ hin, welcher auf Anlass von Herrn Prof. Dr. Z. Klemensiewicz ausgeführt

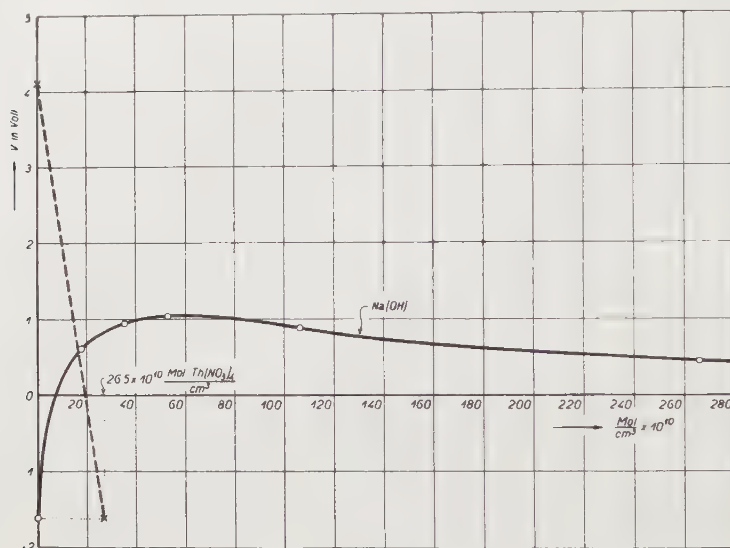


Fig. 5.

wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in der Tabelle X und in Fig. 6 dargestellt. In Fig. 6 wurde noch zum Vergleich die Kurve für KCl (nach der Tabelle IV) gezeichnet.

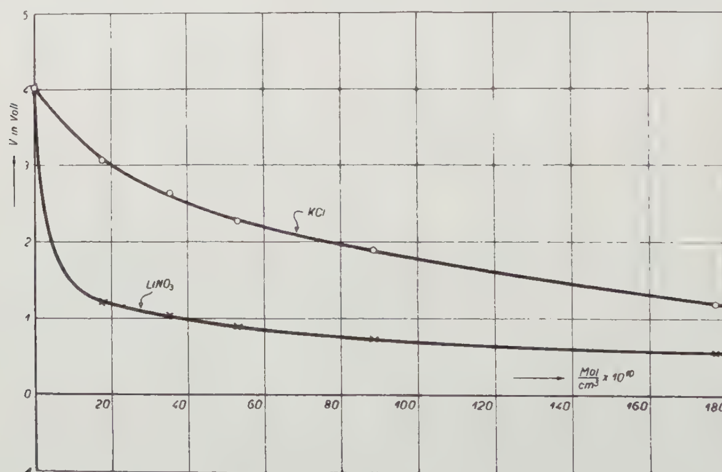


Fig. 6.

Wie aus der (VC)-Kurve für $LiNO_3$ zu ersehen ist, ruft das einwertige Kation Li — bei wachsenden Kozentrationen — zuerst eine sehr

schnelle (bis zur Konzentration von ca. $20 \cdot 10^{-10} \frac{Mol}{cm^3}$) und dann eine sehr langsame Abnahme des V-Wertes hervor. Angfänglich ist also die Einwirkung des Li-Kations etwa so stark wie z. B. die des H-Ions (siehe Fig. 4), in diesem Falle gelangt man aber nicht zu negativen V-Werten, wie es bei HCl oder H_2SO_4 der Fall war.

Sehr interessant und wichtig ist aber auch eine andere Tatsache, die bei diesem Versuche hervortrat. Es zeigte sich nämlich, dass die

Tabelle X.

$LiNO_3$

C in $\frac{Mol}{cm^3} \cdot 10^{10}$	V in Volt	
0,0	+4,02	4,0
17,7	+1,21	1,19
35,4	+1,04	1,02
53,1	+0,88	0,86
88,5	+0,72	0,70
177,0	+0,55	0,53
354,0	+0,38	0,36
709,0	+0,23	0,21
H_2O	+0,99	0,97

wässerige $LiNO_3$-Lösung eine äusserst festhaftende Verunreinigung der Kapillare zurückliess, so, dass trotz vieltägiger Reinigung der Kapillare — nicht nur mit reinstem Wasser, sondern auch mit wässerigen HCl-, H_2SO_4- und HNO_3-Lösungen der normale V-Wasserwert nicht erhalten werden konnte. Erst eine durch die Kapillare geleitete $NaCl$-Lösung beseitigte die Verunreinigung. Nach Anwendung dieser Lösung, ergab das Elektrometer — nach Durchspülen mit einigen Wasserportionen — ohne weiteres den normalen V-Wasserwert.

Dies weist darauf hin, dass Li-Ionen sehr stark von der Wand der Glaskapillare adsorbiert werden, etwa so stark — wenn nicht stärker — als die vielwertigen Kationen Th, Zr, Al. Sehr interessant — und auch natürlich — ist die Tatsache, dass die durch die Glaswand so stark adsorbierten Li-Ionen so leicht mit den Na-Ionen — welche doch Bausteine der Wand sind — austauschbar sind.

§ 5. Schlussbemerkungen und Zusammenfassung.

Schon die im § 1 erwähnten Untersuchungen über die Elektrisierung der Flüssigkeiten beim Zerstäuben, die einer von uns (Malarski)

ausgeführt hat, lieferten Ergebnisse, welche sehr deutlich auf die engste Verwandtschaft dieser Erscheinung mit den sogenannten elektrokinetischen Erscheinungen hinweisen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Potentials der Platinplatte (auf welche die zerstäubte Flüssigkeit fiel) von der Konzentration eines (in wässeriger Lösung befindlichen) bestimmten Elektrolyten darstellten, zeigten schon in diesen Versuchen einen ausgeprägten und für einzelne Elektrolyte charakteristischen Verlauf.

Verglichen mit den (ζC)-Kurven, welche von verschiedenen Forschern aus den Messungen über elektrokinetische Erscheinungen erhalten wurden, führen sie zur Überzeugung, dass es sich hier nicht nur um eine Verwandtschaft handelt, sondern dass wir es mit einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit zu tun haben.

Die aus monatelang dauernden Versuchen gewonnene Erfahrung hat gelehrt, dass bei diesen Messungen äusserste Sorgfalt, hautpsächlich bei Herstellung und Aufbewahrung des destillierten Wassers eingehalten werden muss. Es hat sich weiter gezeigt, dass nicht nur die geringsten Verunreinigungen unbekannter Herkunft, die zufälligerweise im Wasser, sondern auch die geringsten Verunreinigungen, die sich in der zerstäubenden Luft befinden (z. B. Zigarettenrauch, Säuredämpfe usw.) unerwartete Störungen verursachen können.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen liefern das ergänzende experimentelle Material. In diesen, schon unter weit besseren Bedingungen ausgeführten Untersuchungen (es wurde z. B. in einem Raum gearbeitet, welcher ausschliesslich für diese Versuche diente, das Wasser wurde sehr sorgfältig zubereitet und aufbewahrt, nur die reinsten chemischen Präparate wurden benutzt usw.) wurden — im allgemeinen — die vorher von einem von uns erhaltenen Ergebnisse bestätigt und in allen Fällen sehr reguläre Kurven erhalten. Nicht alles aber stimmte überein. Für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen eines Vorzeichens neben einwertigen des anderen Vorzeichens und H- oder OH-Ionen, wurde sehr gute Übereinstimmung — was den Kurvenverlauf anbelangt — erhalten. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auch auf die von anderen Forschern erhaltenen Ergebnisse, welche die Messungen über das elektrokinetische Potential betreffen.

In einigen Fällen fehlt aber die Übereinstimmung. So z. B. erhielt einer von uns (M a l a r s k i) bei Versuchen über Zerstäubung der Flüssigkeiten eine bei kleinsten Konzentrationen wachsende und dann abfallende Kurve, wogegen der andere (G o s t k o w s k i) eine von Anfang an abfallende Kurve feststellte. So war es z. B. im Falle von KCl. Andererseits zeigten aber einige beim Zerstäuben erhaltene Kurven

denselben Verlauf, wie die aus den Messungen über das elektrokinetische Potential erhaltenen usw.

Trotzdem scheint es, dass etwas Positives aus dem scheinbar Ungeordneten gewonnen werden kann. Dass die aus den Versuchen über das elektrokinetische Potential erhaltenen Kurvenscharen gewisse Gesetzmässigkeit aufweisen, ist schon aus den Fig. 49 und 50 bei Freundlich zu ersehen. Wenn man jetzt die Ergebnisse der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen — die unter speziellen experimentellen Bedingungen ausgeführt wurden — zusammenstellt, ersieht man eine bemerkenswerte Regelmässigkeit aller erhaltenen Kurven. Dass dies nicht ohne Bedeutung ist, scheint klar zu sein.

Aber was weiter? Gostkowski, welcher eine grössere Anzahl von Elektrolyten untersucht hat, hat sich bemüht, aus der erhaltenen Kurvenschar seinerseits etwas neues abzulesen. Zu diesem Zwecke zeichnete er — in demselben Massstabe — eine Schar von (VC)-Kurven für verschiedene Elektrolyte, wobei C in Grammäquivalenten ausgedrückt wurde. Eine nähere Untersuchung dieser Kurvenschar erlaubte ihm — für eine Anzahl von Elektrolytenpaaren — folgende Gesetzmässigkeit aufzustellen:

$$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty} = K \cdot \frac{V''}{V'}$$

wo λ'_∞ und λ''_∞ das Äquivalentleitvermögen der entsprechenden Elektrolyte, V' und V'' die diesen Elektrolyten — für dieselbe Konzentration — zugeordneten V-Werte, K — einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Es ist bemerkenswert, dass der Wert dieses K-Faktors sich als sehr nahe der Einheit liegend ergab[1]).

Andererseits hat Malarski versucht, die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration für die Fälle, wo wir es mit den (ζC)-Kurven der Form wie z. B. bei $Zr(NO_3)_4$ (Fig. 2) zu tun haben, formelmässig darzustellen. Auf Grund der experimentell gewonnenen und im § 3 der vorliegenden Arbeit dargestellten Überlegungen, wie auch in Anlehnung an entsprechend geänderte Voraussetzungen der wohlbekannten Langmuirschen Theorie der Adsorption, wurde folgende Formel abgeleitet:

$$\eta = \frac{P\xi^2}{1 + Q\xi + R\xi^2},$$

---

[1]) Die Einzelheiten sind in der Abhandlung: K. Gostkowski, Über den Zusammenhang zwischen dem elektrokinetischen Potential und dem Äquivalentleitvermögen, dieses Heft, S. 483, zu finden.

wobei η und ξ Systemkoordinaten, deren Nullpunkt in dem Minimum (bzw. Maximum) der (ζC)-Kurve z. B. für $Zr(NO_3)_4$, siehe Fig. 2, liegt. P, Q und R bedeuten die durch die Natur der Wand, wie der in der Flüssigkeit befindlichen Ionen, sowie durch die Temperatur bestimmten Grössen.

Bemerkenswert ist, dass die letzte Funktion eine Form besitzt, auf Grund welcher angenähert alle (ζC)-Kurven, zu denen die Messungen führen, erhalten werden können.

Lwów, III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 13. November 1932.

K. Gostkowski.

Über den Zusammenhang zwischen dem elektrokinetischen Potential und dem Äquivalentleitvermögen.[1]

O związku między potencjałem elektrokinetycznym a przewodnictwem równoważnikowem.

Streszczenie.

1. Udało się otrzymać pewną prawidłowość, podającą związek między potencjałem elektrokinetycznym a przewodnictwem równoważnikowem pewnych elektrolitów.
2. Jak widać z tabeli 1, równanie 1 dobrze ten związek oddaje.
3. Słuszność tego równania sprawdziłem też na rezultatach innych badaczy, n. p. Lachsa i Biczyka.
4. Nie wszystkie elektrolity, zbadane w poprzedniej pracy, stosują się do tej prawidłowości, n. p. $K_2\ SO_4$, który jest też wyjątkiem w teorji Debye'a.

III Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 13 listopada 1932.

In der vorigen Arbeit[1]) habe ich Ergebnisse erhalten (speziell den sehr regelmässigen Verlauf der $V-c$ Kurven und ihre Reproduzierbarkeit) die mich zum eingehendem Studium der Frage angeregt haben, welche von den Eigenschaften der Ionen den grössten Einfluss auf den $V-c$ Verlauf ausüben.

---

[1]) T. Malarski und K. Gostkowski. Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrisierung des durch ein Kapillarrohr gepressten Wassers. Acta Physica Polonica *I*, 465, 1932.

Es ist mir gelungen, eine sehr einfache Gesetzmässigkeit zwischen den V-Werten und dem Äquivalentleitvermögen einiger Elektrolyte zu finden.

Bezeichnen wir mit

λ'_∞ das Äquivalentleitvermögen des einen Elektrolyten,

λ''_∞ das Äquivalentleitvermögen des zweiten Elektrolyten

und durch V' und V'' ihre V-Werte [1]).

Dann ist
$$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty} = K \frac{V''}{V'} \qquad (1)$$

wo K ein Proportionalitätsfaktor ist.

Aus der Gleichung (1) geht folgender Satz hervor: Die V-Werte zweier Elektrolyte sind ihrem Äquivalentleitvermögen umgekehrt proportional.

Um die Richtigkeit der Formel (1) zu prüfen, habe ich Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Die λ_∞ Werte der Elektrolyte sind den Börnstein—Landoltschen Tabellen, die V-Werte der vorigen Arbeit entnommen.

Die Tabelle 1 enthält in der ersten Vertikalreihe die Bezeichnung des Elektrolyten, in der zweiten sein Äquivalentleitvermögen, in der dritten seinen V-Wert, in der vierten das Verhältnis $\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty}$ der Äquivalentleitvermögen zweier Elektrolyte, in der fünften das Verhältnis $\frac{V''}{V'}$ der V-Werte dieser Elektrolyte und in der letzten den aus der Gleichung (1) nach Einsetzen der $\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty}$ und $\frac{V''}{V'}$, berechneten Proportionalitätfaktor K.

Alle V-Werte verschiedener Elektrolyte in der Tabelle 1 sind für die Konzentration $3{,}54 \cdot 10^{-9}$ Grammäquivalent/cm^3 angegeben.

Es wäre natürlich angezeigt, die V-Werte für möglichst kleine Konzentration zu nehmen, weil nämlich in der Gleichung (1) das Äquivalentleitvermögen λ_∞ auftritt. Der äusserst steile Verlauf der $V-c$ Kurven für sehr kleine Konzentrationen (siehe Fig. 1) macht die genaue Auswertung des V-Wertes fast unmöglich. Das Leitvermögen eines Elektrolyten von der Konzentration $3{,}54 \cdot 10^{-9}$ Grammäquivalent/cm^3 ist praktisch gleich seinem Äquivalentleitvermögen, deshalb kann man statt dieses Leitvermögens λ_∞ schreiben.

In der Fig. 1 sind auf der Ordinatenachse die V-Werte in Volt, auf der Abzissenachse die Konzentration in Grammäquivalenten/cm^3 gegeben.

---

[1]) ebenda, Seite 467, Fussnote 2).

Tabelle I.

Elektrolyt	λ_∞	V-Wert	$\frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty}$	$\frac{V''}{V'}$	K
$Pb(NO_3)_2$ . . . KCl	120.7 130.1	3.40[1] 3.14	0.926	0.925	1.00
$NaOH$ . . . . KCl	204.5 130.1	1.84 3.14	1.57	1.71	0.92
HCl . . . . . KCl	377 130.1	0.82 3.14	2.90	3.83	0.76
$Pb(NO_3)_2$ . . . $NaOH$	120.7 204.5	3.40 1.84	0.590	0.541	1.09
$NaOH$ . . . . HCl	204.5 377	1.84 0.82	0.542	0.446	1.21

Die K-Werte in der Tabelle I zeigen, dass die Gleichung (I) den Zusammenhang zwischen dem V-Wert und λ_∞ gut wiedergibt, denn die K-Werte betragen ungefähr I. Grössere Abweichungen von diesem Werte sehen wir bei HCl und $NaOH$.

Diese von mir gefundene Gesetzmässigkeit wird auch durch Messungen anderer Forscher bestätigt.

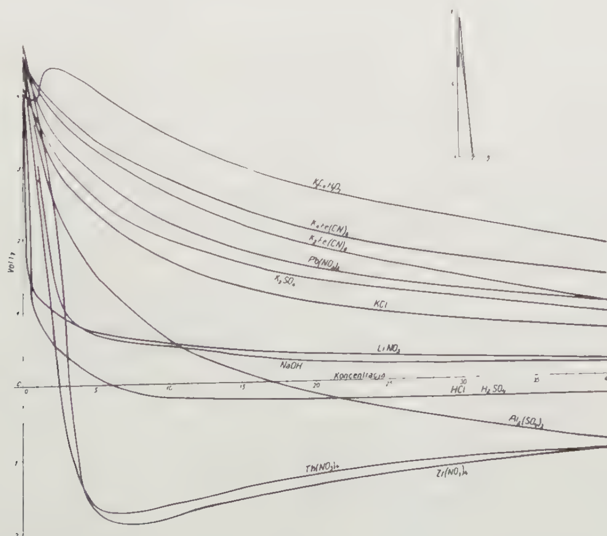


Fig. I.

[1]) Alle V-Werte sind auf V-Wert des reinen Wassers von 4,5 Volt umgerechnet.

Die Ergebnisse von Lachs u. Biczyk[1]) über die ξ-Werte bei lyotroper Folge bestätigen die Gleichung (1). Den grössten ξ-Wert besitzt *Li Cl*, dann folgen *K Cl*, *Rb Cl*, *Cs Cl*, was in gutem Einklang mit der Steigerung des Äquivalentleitvermögens dieser Elektrolyte steht: 99, 130, 132.3, 133.6.

Nicht für alle Elektrolyte wurde die erwähnte Gesetzmässigkeit festgestellt. Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, dass die V—c Kurve von K_2SO_4 oberhalb derjenigen für *K Cl* liegt. Nach der Gleichung (1) sollte es eigentlich umgekehrt sein, weil das Äquivalentleitvermögen von K_2SO_4 grösser, als dasjenige für *K Cl* ist. Bemerkenswert ist dabei, dass K_2SO_4 auch eine Ausnahme in der Debyeschen Theorie bildet.

Herrn Prof. Dr. Z. Klemensiewicz spreche ich meinen besten Dank für die Durchsicht des Manuskriptes aus.

III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Lwów.

Eingegangen am 14. November 1932.

[1]) Lachs u. Biczyk, Roczniki chemji, *XI*, 369, 1931.

W. Świętosławski.

On the neutronic Equilibrium of non radioactive Elements.

O neutronowej równowadze pierwiastków niepromieniotwórczych.

Streszczenie.

Autor stwierdza, że zapomocą α, β lub H-przemian niepodobna odtworzyć istniejącego układu pierwiastków i ich izotopów i to zarówno przy dezintegracji, jak i przy tworzeniu się z elementów prostszych. Jedynem założeniem koniecznem jest przyjęcie hipotezy o istnieniu równowagi neutronowej pomiędzy poszczególnemi izotopami. Autor zakłada dalej, że neutrony mogą spowodować spadek elektronu na jądro, co ze swej strony prowadzi do utworzenia izotopu cięższego pierwiastka o liczbie atomowej niższej. Izotop ten ulega rozkładowi z wydzieleniem neutronu.

Rękopis otrzymany dn. 14 listopada 1932.

If we suppose that the chemical elements are submitted to a spontaneous decomposition, it is obvious that each atom must possess its ancestor and its succeeder. It can be proved by analysis of the table of existing elements, that the α-and β-transformation are not able to explain the derivation of all elements and their known isotopes. Really, if we represent the weight of the atom A_n, where A is the atomic weight and n the atomic number of the element, by the equation:

$$A_n = n\,(2\,Pr + E) + x\,(Pr + E) + \Delta\,M,$$

where $(2\,Pr + E)$ represents the mass of the semihelium-group and $(Pr + E)$ the mass of one neutron, $\Delta\,M$ the packing effect of the nuclei, it follows, that x changes in the limits from 0 (helium and some other light elements) to 54 (Ur). The α-transformation do not change x, the β, however, produces an augmentation of x by 2 units. The last

change is not sufficient to reproduce all kinds of atoms and all isotopes of a given element.

If the protonic transformation could take place, each $H^{\bullet}$ transformation would produce a diminution of x for unity, this cannot be reconciled by any way with the existing kinds of atoms.

The existence of scandium 45 is a typical example proving that the explanation of the formation of light elements by the α, β and $H^{\bullet}$ transformation of the heavier atoms is impossible. Indeed, Sc_{45} can not be deduced from V_{51} by emission of an α particle, neither from Ti_{48} by emission of an electron.

Other suppositions submitting the decomposition of heavier elements in two lighter atoms lead to impossibility of reproducing all specimens of atoms and their isotopes. This can be also established when the formation of the heavier elements is considered as the transition from light atoms by introducing of α-particles, protons or electrons. One hypothesis only is able to explain the formation af all kinds of atoms; it is accepting the supposition, that the isotopes can emit or adjoin neutrons, by establishing under the given conditions a neutronic equilibrium: for inst.



$$O_{18} \rightleftarrows Nr + O_{17}$$
$$O_{17} \rightleftarrows Nr + O_{16}$$

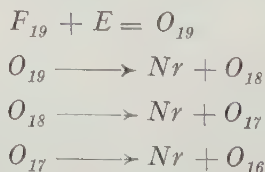
The concentration of each isotope is regulated by the rate of formation or of decomposition of corresponding isotopes.

If we consider that the neutrons can be emitted by the elements, it seems to be possible to admit that the neutrons can produce a small ionisation, an emission of X-rays by substances, and in some cases, when the velocity of a neutron is sufficienty great, they can produce a fall of an electron into the nucleus:



$$A_n + E \rightarrow A_{n-1}$$

In this case a very durable heavier isotope could be formed, which immediately could be transformed into a lighter existing isotope. For inst.



$$F_{19} + E = O_{19}$$
$$O_{19} \longrightarrow Nr + O_{18}$$
$$O_{18} \longrightarrow Nr + O_{17}$$
$$O_{17} \longrightarrow Nr + O_{16}$$

If the helium atom could be submited to the same transformation, the following processes could take place:

$$He^{\bullet\bullet} + E = H_4^{\bullet}$$

$$H_4^{\bullet} \longrightarrow 3\ Nr + H_1^{\bullet}$$

This transformation could exist only in the case, if the energy of formation of three neutrons would be greater than the energy of formation of one helium atom. This do not agree with the determination of the mass of a neutron executed by Chadwick. Accordingly with Mr. Chadwick's data, the mass of a neutron is considerably greater than unity (1,006).

It must be noted, that the existence of the reaction:

$$A_n + E \longrightarrow A_{n-1}$$

could be proved only by emission of the neutrons.

Manuscript received November 14, 1932.

St. Kalinowski.

Über die elektrische Messmethode der Horizontalintensität.[1]

O wyznaczaniu składowej poziomej metodą elektryczną.[2])

S t r e s z c z e n i e.

Klasyczna metoda G a u s s a wyznaczania składowej poziomej magnetyzmu ziemskiego polega, jak wiadomo, na wykonaniu dwu seryj pomiarów: 1) wyznaczenia okresu wahań swobodnie poziomo zawieszonego na rozkręconem włóknie magnesu, 2) wyznaczenia kątów wychyleń innego magnesu pomocniczego z jego położenia normalnego, wywołanych przez odpowiednio umieszczony pierwszy magnes, którego okres wahań został wyznaczony. Pierwsza z tych seryj pozwala znaleźć iloczyn MH momentu magnetycznego magnesu przez składową poziomą, druga — iloraz $\frac{M}{H}$ tych wielkości; stąd wyznacza się ostatecznie zarówno H jak M.

Czas trwania całego takiego pomiaru wynosi około pięciu kwadransów, a z przeliczeniem około 3-ech godzin. Jednakowoż nietylko ze względu na oszczędność czasu, ale i z powodu tego, że wypada nieraz mierzyć H podczas szybko zachodzących zmian tej wielkości, byłoby rzeczą pożądaną posiadać metodę, prowadzącą prędzej do celu. Metody tej dostarcza nam dawno znana busola wstaw. A. S c h u s t e r o w i jednak zawdzięczamy dopiero (w r. 1914) takie postawienie tej sprawy na porządku dziennym, że stała się ona popularna wśród magnetologów i pociągnęła za sobą konstrukcje przyrządów, stojących na odpowiedniej wysokości. Na rysunku 1 mamy taki przyrząd, uważany za normalny przez Instytut C a r n e g i e g o, na rys. 2 — magnetometr F. E. S m i t h a

[1]) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, im September 1932.

[2]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

w wykonaniu firmy „The Cambridge-Instrument Co". Przyrządem tego drugiego typu rozporządza Obserwatorjum Magnetyczne w Świdrze dzięki zasiłkowi, który na ten cel uzyskało z Funduszu Kultury Narodowej.

Pomiar polega na wyznaczaniu przy pomocy potencjometru natężenia prądu w pierścieniach Helmholtza, w których środku mieści się swobodnie mogący się poruszać w płaszczyźnie poziomej magnes, i odpowiadającego temu kąta wychylenia magnesu. Czas trwania całego pomiaru wynosi około pięciu minut; drugie tyle trwa znalezienie H według wzoru (3). Oszczędność czasu jest tu mniej więcej 20-krotna. Dokładność wyznaczeń w najlepszym razie $\pm 2\,\gamma$ ($1\,\gamma = 10^{-5}$ gausa), podczas gdy dokładność wyznaczeń — również w najlepszym razie — metodą Gaussa jest $\pm 1\,\gamma$. Wadami przyrządu są: 1) komplikacje, które daje w ruchach magnesów ciecz, w której te magnesy są zanurzone, 2) trudność utrzymania (zwłaszcza w pracy polowej) dokładności kontaktów, 3) niespodzianki, które zawsze są możliwe ze strony ogniwa normalnego w potencjometrze. Wszystkie te okoliczności pozwalają twierdzić, że za pomiary podstawowe w tej dziedzinie w dalszym ciągu uważać należy klasyczną metodę. Nie mniej w wielu razach przyrząd tego nowego typu oddaje ogromne usługi i jako przyrząd pomocniczy pożądany jest w każdem obserwatorjum magnetycznem.

Świder, Obserwatorjum Magnetyczne.

Rękopis otrzymany dnia 17 listopada 1932.

Wie bekannt, besteht die klassische Gaussche Methode der Bestimmung der Horizontalintensität aus zwei Reihen von Beobachtungen. Erstens wird die Schwingungsdauer eines frei auf einem austordierten Faden horizontal aufgehängten und aus seiner Ruhelage im magnetischen Meridian abgelenkten Magneten bestimmt, und zwar einmal bei einer gegebenen Lage des Magneten, das zweite Mal nach Drehung desselben um 180° um seine Achse; zweitens werden die Ablenkungswinkel eines horizontal frei schwebenden Hilfsmagneten aus seiner Ruhelage gemessen, welche durch den in einer entsprechenden Entfernung seitlich aufgelegten Hauptmagneten, dessen Schwingungsdauer bestimmt wurde, verursacht werden. Die erste Beobachtung gibt uns den Wert des Produktes MH aus der Horizontalintensität und dem magnetischen Moment des Hauptmagneten, die zweite — den des Quotienten $\frac{M}{H}$ derselben Grössen; daraus lässt sich also leicht sowohl H als M finden.

Was die Ausführung der genannten Beobachtungen betrifft, braucht man dafür etwa $1^1/_4$ Stunden; da die Formeln, mittels welcher man die Resultate berechnet, infolge einer ganzen Reihe von Korrektionen ziemlich kompliziert sind, dauert im Ganzen die Bestimmung (samt der Berechnung) der Horizontalintensität nach dieser Methode etwa 3 Stunden. Es ist deshalb klar, dass eine andere Methode, die dasselbe Resultat mit derselben Genauigkeit in einer viel kürzeren Zeit zu erhalten erlauben würde, sehr wünschenswert wäre. Sie wäre in den Fällen besonders

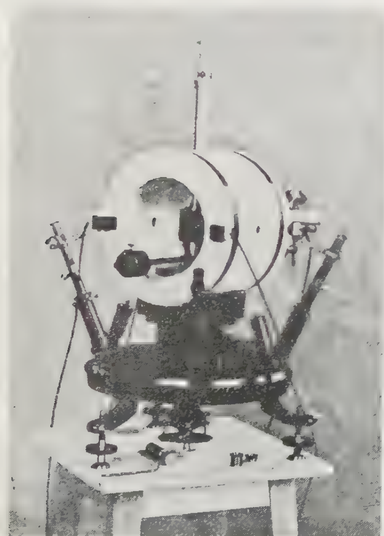


Abb. 1.

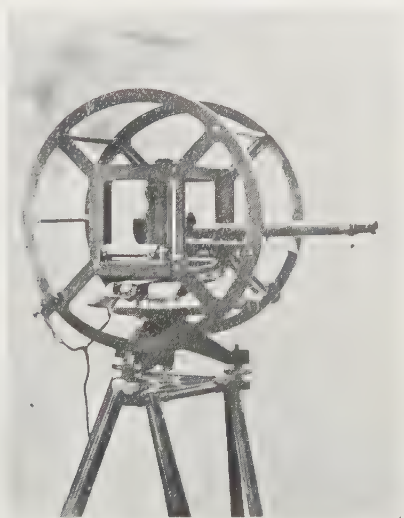


Abb. 2.

wichtig, in denen man es mit schnellen Änderungen der Horizontalintensität zu tun hat. Die Möglichkeit einer solchen viel rascheren Bestimmung der Horizontalintensität liefert uns die altbekannte Sinusbussole; wir verdanken aber erst A. Schuster[1]) sowohl die Initiative der Verbreitung dieser Idee unter Fachleute, wie die Ausarbeitung der praktischen Konstruktionsbedingungen, bei deren Realisierung man wirklich die gewünschte Präzision erhalten kann.

In „The National Physical Laboratory" wurde das Instrument nach den Angaben von A. Schuster konstruiert[2]) und die mittels dieses Instrumentes ausgeführten Messungen von *H* entsprachen allen Erwartungen. Doch war das Instrument in dieser Ausführung den weiteren

[1]) Terrestrial Magnetism, XIX, March 1914.

[2]) K. Glazebrook, A Dictionary of applied Physics, Vol. *II*, p. 528.

Kreisen der Beobachter unzugänglich und erforderte gewisse technische Verbesserungen, die tatsächlich später realisiert wurden.

In der Abb. 1 sehen wir das Normalinstrument dieser Art des Carnegie Institutes, in Abb. 2 das F. E. Smithsche Magnetometer in der Ausführung von „The Cambridge Instrument Co“.

Das letztgenannte Instrument wird seit dem Jahre 1930 im Erdmagnetischen Observatorium in Świder für laufende Beobachtungen benutzt. Die nötigen Geldmittel zur Erwerbung des Instrumentes erhielt das Observatorium aus dem Fonds der Nationalen Kultur (Fundusz Kultury Narodowej).

Das Smithsche Magnetometer besteht aus einem Azimutalkreise von 25 cm Durchmesser, auf welchem die Winkel mittels Nonien und Mikroskope mit der Genauigkeit von ±10″ abgelesen werden können. Über dem Kreise befindet sich der um die vertikale, durch die Mitte des Azimutalkreises gehende, Achse drehbare Teil. Hier haben wir zwei parallel aufgestellte, vertikale, aus je 40 Windungen bestehende Spulen, deren mittlerer Durchmesser 40 cm, die gegenseitige Entfernung 20 cm beträgt. Die Spulen sind in Reihe geschaltet und bilden folglich ein Helmholtzsches System, in dessen Mitte das von einem durch die Spulen fliessenden Strom erzeugte magnetische Feld als homogen betrachtet werden kann. Zwischen den Spulen sieht man ein metallisches, mit Petroleum gefülltes Gefäss, in dem auf einem sich unter hydrostatischem Druck befindenden und sich infolgedessen mit sehr kleiner Reibung auf einer Spitze drehenden System zwei kleine parallele Magnetstäbe von den Dimensionen 1,5 × 1,5 × 12 mm horizontal befestigt sind und im homogenen Teile des durch den Strom verursachten magnetischen Feldes freie Bewegungen in horizontaler Richtung ausführen können. Mit dem im Petroleum schwebenden System sind vier kleine (1 cm × 1 cm) vertikale, unter rechten Winkeln gegeneinander aufgestellte Spiegel verbunden, welche dazu dienen, um mittels des Fernrohres auf das Magnetsystem durch das im Metallgefäss sich befindende Fenster zu visieren und auf diese Weise durch Autokollimation das Fernrohr auf das Magnetsystem einzustellen. Selbstverständlich sind alle Teile des Instrumentes ausser den kleinen Magneten vollkommen unmagnetisch.

Bleiben die Helmholtzschen Spulen ohne elektrischen Strom, so befinden sich die Magnete im magnetischen Meridian. Wird dann der elektrische Strom durch die Spulen durchgelassen, dessen Stärke mittels eines Potentiometers gemessen wird, so werden die Magnete abgelenkt und der ganze drehbare Teil mit dem Fernrohre muss gedreht werden, um wieder das Fernrohr auf das Magnetsystem einzustellen. Die Methode der Einstellung ist also dieselbe, wie bei den gewöhnlichen magnetischen Theodoliten. Wenn man die Richtung des Stromes wech-

selt, ohne seine Stärke zu ändern, so erhält man eine Ablenkung von entgegengesetzter Richtung. Zwei Ablesungen, von denen eine der Ablenkung nach einer Richtung, die zweite nach der entgegengesetzten, entsprechen (bei derselben Stromstärke), geben also den doppelten Ablenkungswinkel, dessen Hälfte den gesuchten Ablenkungswinkel unter Berücksichtigung der vom registrierenden Variometer notierten Änderung der Horizontalintensität gibt. Die Einstellung auf das Magnetsystem beim Fehlen des Stromes ist also gar nicht nötig[1]).

Bezeichnen wir durch F die Intensität des durch den Strom erzeugten magnetischen Feldes, durch α den erhaltenen Ablenkungswinkel durch i die Stromstärke, so haben wir

$$\sin \alpha = \frac{F}{H} \tag{1}$$

$$F = Ci \tag{2}$$

wo C ein Koeffizient ist, der von Dimensionen der Spulen, deren Abstand, der Zahl der Windungen abhängt und mit der Temperatur variiert.

Von 1) und 2) gehen wir zu der endgültigen Formel über:

$$H = C \frac{i}{\sin \alpha} \tag{3}$$

welche zur Berechnung der Horizontalintensität dient.

Die Ausführung der beschriebenen Beobachtung, wobei man α und i abzulesen hat, dauert etwa 5 Minuten. Für die Berechnung von H nach der Formel (3), wenn C bekannt ist, braucht man auch etwa 5 Minuten. Wir sind infolgedessen bei Benützung dieser Methode in etwa 10 Minuten mit der Bestimmung der Horizontalintensität vollkommen fertig, reduzieren also die dazu nötige Zeit im Vergleich mit der Gaussschen Methode auf beinahe $\frac{1}{20}$.

Was den Koeffizienten C betrifft, kann er entweder in absoluter Weise nach dem genauen Ausmessen des Instrumentes bestimmt werden — dann ist das Instrument als absolutes zu betrachten, oder durch den Vergleich mit einem anderen Instrumente (dem Gaussschen Magnetometer oder den mittels des Gaussschen Magnetometers kalibrierten Registrierapparaten) — dann ist die Messung in relativer Weise ausgeführt. Das Modell des Carnegie Institutes ist als ein absolutes gedacht, das Smithsche Magnetometer vielmehr als relatives.

Die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers belehrt uns, dass die Bestimmung der Horizontalintensität nach dieser elektrischen Methode

[1]) A. Schuster benutzt eine etwas andere Art der Einstellung, damit aber wird im Prinzip nichts geändert.

im besten Falle mit der Genauigkeit auf $\pm 2\gamma$ ($1\gamma = 10^{-5}$ Gauss) ausgeführt werden kann. Im Vergleich mit den mittels der grösstenteils benutzten Magnetometer erhaltenen Resultaten, ist diese Genauigkeit ziemlich gross, doch wird sie von der Genauigkeit ($\pm 1\gamma$), die uns die besten neuen Magnetometer vom klassischen Typus (Magnetometer nach Ad. Schmidt) geben, übertroffen.

Wie gesagt, ist seit dem Jahre 1930 im Erdmagnetischen Observatorium in Świder das Smithsche Magnetometer im laufenden Betrieb. Auf Grund dieser Praxis möchte ich einige Bemerkungen über die Konstruktion und das Funktionieren des Instrumentes hinzufügen.

Die Idee, den hydrostatischen Druck zur Verminderung der Reibung im beweglichen Teile auszunutzen ist zweifellos sehr glücklich. Besonders ist diese Einrichtung im Falle der Feldbeobachtungen, wo jede Manipulation mit feiner Aufhängung sehr schwierig ist, sehr geschickt. Doch muss ich betonen, dass auf diese Weise die Reibung nicht in solchem Grade vermindert wird, wie es man bei präzisen Observatoriumsbeobachtungen zu wünschen hätte. Meiner Meinung nach würde man bessere Resultate mit der Quarzaufhängung erhalten. Ausserdem ist es nicht möglich, das Verdampfen des Petroleums zu verhindern; das verursacht aber eine Änderung des hydrostatischen Drucks. Diese Tatsache und die Entstehung der Strömungen in der Flüssigkeit infolge Temperaturdifferenzen wirken zuweilen störend und vermindern die Präzision der Beobachtungen.

Ferner ist es von grösster Wichtigkeit, während der Beobachtungen keine — selbst nicht die kleinsten — Änderungen in den Kontaktstellen zu haben. Da es sich hier um eine Bestimmung der Stromstärke (in Ampère) mit einer Genauigkeit bis auf die Einheit in der fünften Dezimale handelt, so macht eine Schwankung der Kontaktvollkommenheit, was besonders auf der Reise vorkommen kann, die ganze Messungspräzision illusorisch. Deshalb ist es ratsam, auf diesen Detail eine besondere Aufmerksamkeit zu richten.

Noch wichtiger aber ist der Umstand, dass man es hier, wie üblich bei Potentiometern, mit einem Normalelemente zu tun hat. Wenn man keine Gelegenheit hat, das Normalelement einer ständigen Kontrolle zu unterwerfen, kann man Opfer einer unerwarteten Änderung dessen elektromotorischer Kraft werden. So war ich z. B. im Stande zu konstatieren, dass unsere Messungen der Horizontalintensität mittels des Smithschen Magnetometers zuerst bis auf $\pm 2\gamma$ mit den Angaben unserer Registrierapparate, die nach der Gauss'schen Methode kalibriert werden, stimmten. Später aber wurde die Übereinstimmung immer schlechter und es zeigte sich, dass die Ursache dieser immer grösser

werdenden Divergenz im Normalelement zu suchen war. Das ist auch der Grund, weshalb ich behaupte, dass die absoluten Messungen nach der klassischen Methode sowohl jetzt wie früher das Fundament aller erdmagnetischen Untersuchungen bilden. Nichtdestoweniger ist die elektrische Methode in gewissen Fällen sehr fruchtbar; es ist daher sehr wünschenswert, dass jedes erdmagnetische Observatorium einen dieser Methode dienenden Apparat als Hilfsinstrument besitze.

Świder, Erdmagnetisches Observatorium.

Eingegangen am 17. November 1932.

St. Kalinowski.

Über die Registrierung des zeitlichen Ganges des luftelektrischen Potentials in Świder

(Vorläufige Mitteilung). [1])

O rejestracji zmian potencjału elektrycznego w Świdrze. [2])

Streszczenie.

Obserwatorjum w Świdrze po usystematyzowaniu pracy w zakresie magnetyzmu ziemskiego przystąpiło do rozszerzenia jej na dziedzinę elektryczności ziemskiej. Zmiana warunków materjalnych nie pozwoliła na wykonanie planu w całej rozciągłości i wypadło ograniczyć się do rejestrowania potencjału elektrycznego przy pomocy dwu elektrometrów samopiszących Benndorfa, nastawionych na rozmaitą czułość. Elektrometry te zostały nabyte z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej. Z materjału, dotychczas zebranego, wynikałoby, że przebieg zmian tego potencjału w Świdrze jest tego typu, co w większości stacyj półkuli północnej — dwa maxima i dwa minima dziennie w miesiącach letnich, jedno maximum i jedno minimum dziennie w miesiącach zimowych.

Świder, Obserwatorjum Magnetyczne.

Rękopis otrzymany dn. 17 listopada 1932.

Nachdem die Arbeit auf dem Gebiete des Erdmagnetismus im Observatorium in Świder planmässig und systematisch geworden ist, fasste ich den Entschluss, die Observatoriumstätigkeit auf das Gebiet der

[1]) Mitgeteilt bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, September 1932.

[2]) Komunikat przedstawiony na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

Erdelektrizität zu erweitern. Bei der Realisierung dieser Idee hatte ich viele Schwierigkeiten zu überwinden, die eine grosse Verspätung verursachten. Der dazu speziell errichtete Pavillon erwies sich als mangelhaft infolge seiner Feuchtigkeit und wurde erst nach einem gründlichen Umbau brauchbar. Die zur Erwerbung des Instrumentariums nötigen Geldmittel waren nicht auf einmal zu erhalten; man war also genötigt, dieses Instrumentarium während einer längeren Zeit zu sammeln. Endlich fehlte es uns leider an Mitteln, das ganze Programm auszuführen, sodass lediglich ein Teil realisiert wurde. Als einen ungünstigen Umstand muss man noch betonen, dass ich nicht im Stande war, das Observatoriumspersonal zu vergrössern und die Bedienung des elektrischen Häus-



Fig. 1.

chens einem speziellen Beamten zu überlassen. Im Gegenteil wurde das Personal gerade zu jener Zeit verkleinert, als die laufenden Registrierungen endlich begannen.

Ich beabsichtigte dreierlei Registrierungen zu führen: die des luftelektrischen Potentials, der Leitfähigkeit und des elektrischen Zustandes der Niederschläge. Infolge der genannten Schwierigkeiten ist die zu den zwei letzten Problemen nötige Apparatur noch nicht fertig. Nur dank der Unterstützung seitens des Fonds der Nationalen Kultur (Fundusz Kultury Narodowej) wurde es möglich, vom 1. Oktober 1929 an, die erste Aufgabe mittels zweier Registrierelektrometer systematisch auszuführen.

Fig. 1 stellt die äussere Ansicht unseres elektrischen Pavillons dar; Fig. 2 die der funktionierenden Apparatur. Das Häuschen ist aus Silikatziegel gebaut. Das einzige Fenster befindet sich gegenüber der Tür; sowohl das Fenster wie die Tür sind doppelt. Das einzige Zimmer, aus

welchem das Gebäude besteht, ist 3 m lang, 2,2 m breit und (in der Mitte) 3,15 m hoch (die Decke ist gewölbt). In der linken Wand (gegen die Tür) sieht man zwei Bohrungen, die sich voneinander in einer Entferung von 180 cm befinden. Durch diese Bohröffnungen sind zwei horizontal gespannte Kupferseile in das Haus hinein geleitet, deren je ein Ende mittels eines Trägers mit Bernsteinisolation an je eine starke Holzsäule befestigt ist, die in einer Entfernung von 30 m vom Häuschen sich befindet; das andere Ende jedes Seiles ist mittels eines ähnlichen Trägers mit einem Draht verbunden, der über eine Rolle geht und durch ein entsprechendes Gewicht belastet ist. In der Mitte beider isolierten Seile befindet sich je eine mit dem Seile metallisch verbundene radioaktive Potentialsonde, deren Platte 2,25 m von der Erde entfernt ist. Der Boden unter den Seilen ist auf einer rechteckigen Oberfläche von den Dimensionen 30 m × 10 m glatt und vollkommen des Grases beraubt.



Fig. 2.

Zwei Benndorfs mechanisch registrierende Elektrometer (Fig. 2) sind auf der Innenseite der Wand auf metallischen Konsolen aufgestellt. Eines von diesen Elektrometern (das sich in der Fig. 2 tiefer befindende) ist auf eine kleinere, das andere auf eine grössere Empfindlichkeit eingestellt. Das im Inneren des Pavillons sich befindende Ende eines der oben genannten Seile ist mit der Nadel des einen Elektrometers, das Ende des zweiten Seiles mit der Nadel des zweiten Elektrometers verbunden. Zur Ladung der Quadranten werden Kalomelbatterien benutzt; die Quadranten des weniger empfindlichen Elektrometers sind auf ± 50 Volt, die des mehr empfindlichen auf 100 ± Volt geladen. Die diese Kalomelbatterien enthaltenden Holzkasten (einer über dem anderen aufgestellt) sind in der Fig. 2 sichtbar. Die Erdung ist mittels eines Zinkblechs von etwa 1 m² Oberfläche, welches 2 m tief im feuchten Grunde vergraben wurde, hergestellt.

In einer Entfernung von etwa 10—15 m von den Potentialsonden wachsen einzelne niedrige Bäume; weiter findet sich eine grössere Anzahl derselben von grösserer Höhe. Man muss also die erhaltenen Werte des Potentials auf die Ebene reduzieren und diese Aufgabe ist ziemlich

schwierig, da man erst in einer allzugrossen Entfernung vom Observatorium eine eigentliche Ebene findet. Die bis jetzt gemachten Vergleichsmessungen ergaben leider keine sicheren Resultate. Am besten würde man tun, wenn man das auf entsprechende Weise verfertigte Modell des Bodenreliefs elektrostatisch untersuchen würde. Diese Methode war ich noch nicht im Stande anzuwenden. Die zeitliche Änderung des Reduktionsfaktors wird allerdings nicht allzuschnell sein, da die Gegend sehr unfruchtbar ist und das Wachstum der Bäume dort sehr langsam verläuft.

Aus diesen Gründen halte ich mich vorläufig zurück, die absoluten Werte des Potentials und seiner Änderungen auzugeben. Das einzige, was sicher scheint, ist, dass der Verlauf der Potentialänderungen in Świder vom solchen Typus ist, wie in der Mehrzahl von Stationen auf der Nordhalbkugel — eine doppelte tägliche Welle im Sommer, eine einfache im Winter.

Es sei noch erwähnt, dass ich die Aufstellung des ersten (und damals einzigen) Elektrometers dem Herrn Dr. H. Jędrzejowski verdanke, der sich kurze Zeit dieser Arbeit widmete. Zwei neue Elektrometer, anstatt des von Herrn Jędrzejowski in Tätigkeit gesetzten, wurden von Herrn A. Liliental, der während der Sommermonate im Jahre 1929 im Observatorium vorübergehend arbeitete, aufgestellt. Die eigentliche systematische Arbeit seit dem 1. Oktober 1929 wird von Frl. W. Drège und Frl. Z. Kalinowska ausgeführt.

Świder, Erdmagnetisches Observatorium.

Eingegangen am 17. November 1932.

I. St. Pasierbiński.

Über neue Resonanzserien im Selendampf.[1])

Nowe serje rezonansowe w parze selenu.[2])

Streszczenie.

Badania M. Moraczewskiej[3]) nad widmami absorbcyjnemi w parze selenu wykazały, iż w dziedzinie od λ 4179 Å do λ 4638 Å występują w odpowiednich warunkach nowe pasma absorbcyjne, które stanowią dalszy ciąg seryj Rosena.

W celu stwierdzenia, czy światło o długości fali, leżącej w obszarze jednego z nowych pasm, wzbudza świecenie rezonansowe, zestawiono odpowiednią aparaturę, której zasadnicze części przedstawia rys. 1. Objaśnienia poszczególnych części podano w tekście niemieckim.

Pobudzając parę selenu światłem iskry barowej, otrzymano prążki rezonansowe. Okazało się, iż prążki te należały do dwóch nakładających się seryj, wzbudzonych przez λ 4554 Å i λ 3892 Å. Niezależnie od nich wystąpiła wyraźnie trzecia serja, wzbudzona przez λ 4525 Å (rys. 2).

Obliczono długości fal prążków, posiłkując się danemi, otrzymanemi z bezpośrednich pomiarów klisz oraz ich mikrofotogramów (rys. 3 i 4) i ustalono dla nowych seryj wzory seryjne, przyczem okazało się, iż tylko serja, wzbudzona przez λ 3892 Å zgadza się ze wzorem, zawierającym stałe, podane przez Rosena. Dla pozostałych dwóch seryj ustalono wzory seryjne, w których stałą Rosena, wynoszącą 398,8[4]) zastąpiono większą — 410,3 (Tabl. I, II i III).

Przerachowano ze stałą 410,3 serję rezonansową Rosena[5]), wzbudzoną w parze selenu przez λ 4359 Å (4358,5) *Hg I*. Zmieniwszy

---

[1]) Vorgetragen bei der VI. Tagung der Polnischen Physiker in Warschau, Oktober 1932.

[2]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, w październiku 1932.

[3]) Sprawozd. i Prace Polsk. Tow. Fiz., t. *V*, 65, 1930.

[4]) Patrz odnośnik 1 w tekście niemieckim, str. 507.

[5]) Patrz odnośniki 1 i 2 w tekście niemieckim, str. 510.

w tej serji $v'' = 12$ na $v'' = 13$, na podstawie danych M. Moraczewskiej, dotyczących pasm absorbcyjnych pary selenu, otrzymano większą zgodność wartości zmierzonych i obliczonych, jak to przedstawia tabl. IV.

Zmianę stałej we wzorach seryjnych prawdopodobnie należy przypisać izotopom selenu.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 15 listopada 1932.

Einleitung.

Die Untersuchungen von M. Moraczewska[1]) über das Absorptionsspektrum des Selendampfes haben u. a. erwiesen, dass im Gebiet von λ 4179—λ4638 Å bei entsprechenden Versuchsbedingungen neue Absorptionsbanden erscheinen, welche die Fortsetzung des von Rosen[2]) untersuchten Seriensystems bilden.

In der vorliegenden Arbeit handelte es sich um die Auffindung von Resonazserien, die mit in das Gebiet der neuen Absorptionsbanden fallenden Wellenlängen erregt werden.

Untersuchungsmethode.

Die Apparaturanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Ein sorgfältig durch mehrtätiges Erhitzen entgastes Quarzgefäss (N) mit Ansatzrohr,

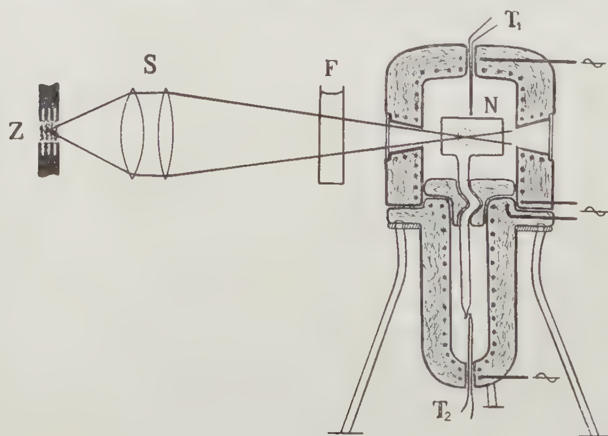


Fig. 1.

---

[1]) M. Moraczewska, Comptes rendus des séances de la Soc. polonaise de Phys., V, 65, 1930. ZS. f. Phys., *62*, 270, 1930.

[2]) B. Rosen, ZS. f. Phys., *43*, 69, 1927.

in das chemisch reines Selen im Hochvakuum hineindestilliert wurde, befand sich in einem aus zwei Teilen bestehenden elektrischen Ofen, in dem die Temperaturen T_1 und T_2, mit Thermoelementen gemessen, unabhängig voneinander variiert werden konnten.

Der obere Teil des Ofens hatte drei Fenster, von denen zwei zur Einstrahlung des erregenden Lichtes dienten, während durch das dritte, mit einem gestrichelten Kreis bezeichnete Fenster das Emissionslicht photographiert wurde.

Als Lichtquelle (*Z*) diente ein Bariumfunken (Bariumchlorid in Kohle), der eine starke, isolierte Linie λ 4554 Å aufweist.

Das mittels der Linse (*S*) gesammelte Licht fiel auf das Fluoreszenzgefäss und erregte dort ein ziemlich starkes Leuchten, welches am stärksten auftrat, wenn die Temperatur des unteren Ofens ca 330° *C* und des oberen — ungefähr 500° *C* betrug.

Ergebnisse.

Bei Anwendung eines kleinen Glasspektrographen von Fuess wurde schon nach zweistündiger Expositionsdauer auf Gevaerts „SSS"-Platten ein typisches Resonanzspektrum erhalten, das jedoch aus ziemlich breiten und diffusen Linien bestand (Fig. 2c).

Die Unschärfe der Linien verschwand bei einer Verminderung der Spaltbreite des Spektrographen nicht.

Da die Überlagerung des *Ba*-Funkes und der Resonanzserie erwies, dass ausser der Linien λ 4554 Å noch andere, im Violett gelegene Linien des Funkenspektrums mit der Resonanzserie zusammenfallen, so entstand der Verdacht, dass eine Deckung von mehren Resonanzserien möglich sei. Bei Anwendung eines blaugrünen Filters von Wratten, der das Violett vollständig absorbiert, wurde nach 20-stündiger Exposition die mit der *Ba*-Linie λ 4554 Å erregte Resonanzserie erhalten. Ausserdem trat deutlicher als auf der ersten Aufnahme eine andere Serie von schwächerer Intensität auf, die von der Linie $\lambda = 4525$ Å erregt wird (Fig. 2b).

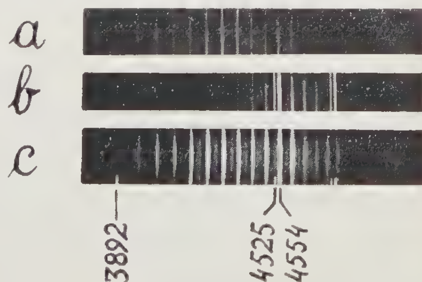


Fig. 2.

Alle auf der Aufnahme sichtbaren, mit der Linie λ 4554 Å erregten Resonanzlinien sind im Vergleich mit den auf der ersten Aufnahme auftretenden Linien etwas schmäler und nach langen Wellenlängen hin verschoben. Ohne Zweifel gehören also die in Fig. 2c erscheinenden Linien zu mehr als einer Resonanzserie.

Um diese sich überlagernden Serien zu trennen, wurde weiter durch ein entsprechendes Filter auch der blaue Teil des erregenden Spektrums abgeblendet. Als Filter diente eine Methylviolettlösung in Wasser von entsprechender Konzentration, die in einem planparallelen Absorptionsgefäss aus Glas vor dem Ofenfenster angebracht wurde (Fig. I, *F*). Die Durchlässigkeit des Filters wurde mit einem kleinen Spektroskop kontrolliert.

Nach 20-stündiger Exposition wurde eine deutlich ausgeprägte Resonanzserie erhalten, die mit der Linie λ 3892 Å erregt wird (Fig. 2 a).

Ein charakteristisches Merkmal der drei oben erwähnten Serien bildet ihr diffuser Charakter. Deshalb wurden möglichst kurze Expositionsdauern und ein Spektrograph von kleiner Dispersion angewendet. Zur Berechnung der Wellenlängen der einzelnen Linien wurden entweder die Photographien direkt ausgemessen oder die durch Photometrierung der Platten mit dem Mikrophotometer von Moll erhaltenen Kurven ausgenützt. Die Genauigkeit der Messungen überschreitet nicht 2 Å.

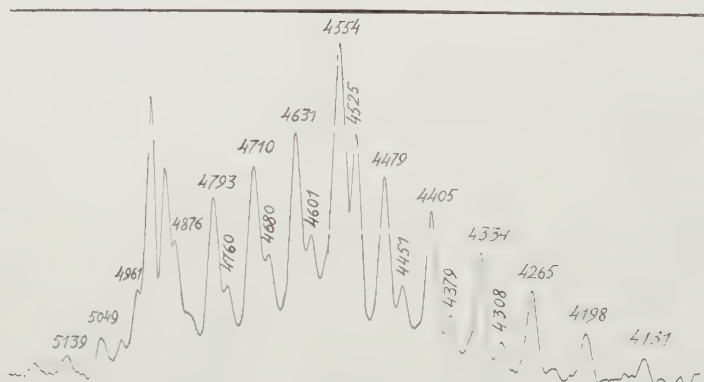


Fig. 3.

Die Mikrophotometerkurve der mit den Linien λ 4554 Å und λ 4525 Å erregten Resonanzserien stellt Fig. 3 dar. Die horizontal geschriebenen

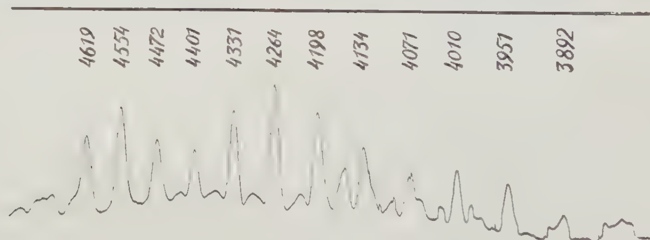


Fig. 4.

Zahlen bezeichnen die Linien der erstgenannten, die Vertikalzahlen die der zweiten Serie. Die Kurve in Fig. 4 umfasst die mit $\lambda = 3892$ Å erregte Serie.

Wenn man beachtet, dass die Genauigkeit der Messungen von M. Moraczewska 2 Å beträgt, so kann man die Resonanzlinie λ 4554 Å der Absorptionsbande zuordnen, deren Kante die Wellenlänge λ 4556 Å hat. Dies würde dem Übergang vom Anfangszustand $v'' = 16$ zum Endzustand $v' = 3$ in Emission entsprechen.

Bei der Bestimmung der Serienformel für die mit λ 4554 Å und λ 4525 Å erregten Serien zeigte es sich, dass der von Rosen angegebene konstante Koeffizient des linearen Gliedes nicht anwendbar ist. Die Zahl 398,8 [1]) wurde durch den Wert 410,3 ersetzt, so dass die Formel für die erstgenannte Serie lautet:

$$\nu = 28369,6 - 410,3\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1,32\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Einen Vergleich der gemessenen und berechneten Werte gestattet Tab. 1.

Tabelle 1.

m	v''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechn.	$\Delta\nu$
—6	10	4 131 Å	24 207 cm^{-1}	24 207 cm^{-1}	
					386 cm^{-1}
—5	11	4 198	23 821	23 825	
					374
—4	12	4 265	23 447	23 447	
					374
—3	13	4 334	23 073	23 071	
					372
—2	14	4 405	22 701	22 698	
					375
—1	15	4 479	22 326	22 327	
					367
0	16	4 554	21 959	21 959	
					365
1	17	4 631	21 594	21 594	
					363
2	18	4 710	21 231	21 231	
					367
3	19	4 793	20 866	20 871	
					355
4	20	4 876	20 509	20 513	
					352
5	21	4 961	20 157	20 158	
					351
6	22	5 049	19 806	19 806	
					347
7	23	5 139	19 459	19 457	

[1]) In der oben zitierten Arbeit von Rosen ist dieser Koeffizient etwas kleiner und beträgt 397,5; den Wert 398,8 gibt J. Genard in seiner Arbeit an (siehe Anmerkung 2, S. 510).

Anstatt 16 antistokesscher Glieder, die zu erwarten waren, wurden nur 6 beobachtet. Von 14 positiven Seriengliedern konnten 7 ausgemessen werden.

Die Resonanzlinie λ 4525 Å der zweiten Serie wurde der zur Absorptionskante λ 4513 Å gehörenden Bande von M. Moraczewska zugeordnet. Die Linie entspricht einem Übergang von $v'' = 16$ zu $v' = 4$.

Die Serienglieder lassen sich durch die Formel ausdrücken:

$$\nu = 28510 - 410{,}3\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1{,}32\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Die den stärksten Linien entsprechenden Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

m	v''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechnet	$\Delta\nu$
—3	13	4 308 Å	23 213 cm^{-1}	23 212 cm^{-1}	377 cm^{-1}
—2	14	4 379	22 836	22 838	369
—1	15	4 451	22 467	22 467	368
0	16	4 525	22 099	22 099	365
1	17	4 601	21 734	21 734	366
2	18	4 680	21 368	21 371	360
3	19	4 760	21 008	21 011	

Die Resonanzlinie λ 3892 Å der dritten Serie wurde der Bande von Rosen mit der Absorptionskante λ 3886 Å zugeordnet, wonach diese Serie durch den Übergang von $v'' = 6$ zu $v' = 3$ zustande kommt.

Für diese Serie wurde die Formel mit Rosens Koeffizient aufgefunden:

$$\nu = 28230{,}4 - 398{,}8\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1{,}32\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Die Zahlenwerte sind in Tab. III zusammengestellt.

Die Linien λ 4554 Å und λ 4525 Å von *Ba II* sind die längwelligsten der bisher bekannten, Resonanz erregenden Linien. Da für diese, im Absorptionsgebiet der neuen Banden von Moraczewska liegenden Linien, der konstante Koeffizient von Rosens Formeln nicht

Tabelle III.

m	v''	λ gemess.	ν gemess.	ν berechnet	$\Delta\nu$
0	6	3 892 Å	25 694 cm^{-1}	25 694 cm^{-1}	
					384 cm^{-1}
1	7	3 951	25 310	25 314	
					373
2	8	4 010	24 937	24 936	
					374
3	9	4 071	24 563	24 561	
					373
4	10	4 131	24 190	24 189	
					370
5	11	4 198	23 820	23 819	
					368
6	12	4 264	23 452	23 452	
					363
7	13	4 331	23 089	23 087	
					367
8	14	4 401	22 722	22 725	
					359
9	15	4 472	22 363	22 366	
					356
10	16	4 544	22 007	22 010	
					357
11	17	4 619	21 650	21 656	

anwendbar ist, wurden die Formeln für zwei andere, ebenfalls in dieses Gebiet fallende Resonanzserien geprüft und zwar für die von B. Schmidt[1]) aufgefundene, mit der Linie λ 4481 Å *Mg II* und die von Rosen[2]) untersuchte, mit der Linie λ 4359 Å *Hg I* erregte Serie.

Beide Serien wiesen grosse Abweichungen der gemessenen und berechneten ν auf; es war interessant zu sehen, ob sie nicht auf Grund der neuen Formel mit dem Koeffizient 410,3 berechnet werden könnten.

Die mit λ 4481 Å erregte Serie wurde vom Verfasser neu aufgenommen. Die erhaltenen Photographien und Mikrophotometerkurven scheinen darauf hinzuweisen, dass die erhaltenen Linien das Resultat der Überlagerung von mehreren Serien sind, so dass die Frage der Koeffizientenwahl erst nach genauere Analyse mit einem Spektralapparat von grosser Dispersion entschieden werden kann.

---

1) B. Schmidt, Bull. Acad. Polonaise, série A, 279, 1928.

2) S. Anmerkung 2, S. 504.

Die mit λ 4359 Å (λ 4358,5 Å) von *Hg I* erregte Serie von Rosen wurde mit grosser Dispersion von W. Kessel[1]) untersucht (Tab. IV, die mit Sternchen bezeichneten Werte). Im grün-gelben Spektralgebiet wurden die Wellenlängen von J. Genard[2]) gemessen, der die grossen Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte betont.

Für die Entstehung dieser Serie wird von Rosen der Übergang vom Zustand $v''=12$ zum $v'=1$ angegeben, während man aus dem Absorptionskantenschema von M. Moraczewska einen Übergang von $v''=13$ zum $v'=3$ annehmen müsste. Wenn man sich auf diese Annahme stützt und den neuen Koeffizienten 410,3 anwendet, so erhält man die Serienformel:

$$\nu = 28242{,}5 - 410{,}3\left(v''+\frac{1}{2}\right) + 1{,}32\left(v''+\frac{1}{2}\right)^2.$$

Diese Formel weist bei weitem bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Zahlenwerten auf, als die Formel von Rosen. Einen Vergleich ermöglicht Tab. IV.

Tabelle IV.

m	v'' Rosen	ν berechn. Rosen	ν gemess.	ν berechnet mit dem neuen Koeffizienten	v'' (die verbesserten Niveaus)
—1	11	23 312 cm^{-1}	23 319* cm^{-1}	23 320 cm^{-1}	12
0	12	22 944	22 944*	22 944	13
1	13	22 580	22 572*	22 571	14
2	14	22 218	22 202*	22 200	15
3	15	21 859	21 834*	21 832	16
4	16	21 502	—	21 467	17
5	17	21 148	21 097	21 104	18
6	18	20 797	20 768	20 744	19
7	19	20 448	—	20 386	20
8	20	20 103	20 028	20 031	21
9	21	19 759	19 685	19 679	22
10	22	19 418	19 338	19 330	23
11	23	19 080	18 982	18 983	24
12	24	18 744	18 646	18 638	25

[1]) W. Kessel, C. R. Soc. pol. de Phys., *V*, 413, 1931.

[2]) J. Genard, Bull. Acad. roy. de Belgique, Cl. des Sc., 5e série, *XVII*, nr. 10, 1931.

Die Änderung des konstanten Koeffizienten in den Serienformeln des Resonanzspektrums des *Se*-Dampfes ist wahrscheinlich den *Se*-Isotopen zuzuschreiben. Jedoch vor einer eingehenden Diskussion dieses Themas ist es erforderlich, ein grösseres experimentelles Tatsachenmaterial zu sammeln.[1])

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für seine wertvollen Ratschläge und zahlreichen Weisungen, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilt hat.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 15. November 1932.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Nach dem Abschluss dieser Arbeit erschien eine Notiz von Herrn J. Genard (Bull. Soc Roy. Sc. Liège, 176, 1932) der auf Grund meiner ihm mitgeteilten Ergebnisse versucht, diese Frage zu deuten.